

Berechnung der Energiebandstruktur
von kubischem ZnS, ZnSe, ZnTe und CdTe
mit der Kohn-Rostoker-Methode

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Peter Eckelt

aus Oldenburg i. O.

Marburg 1967

**Berechnung der Energiebandstruktur
von kubischem ZnS, ZnSe, ZnTe und CdTe
mit der Kohn-Rostoker-Methode**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Peter Eckelt

aus Oldenburg i. O.

Marburg 1967



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am 19. Juni 1967

Tag der mündlichen Prüfung am 28. Juni 1967

Berichterstatter : Professor Dr. O. Madelung

Mitberichterstatter: Professor Dr. S. Großmann

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	S. 2
1. Kurze Skizzierung der Kohn-Rostoker-Methode	4
2. Symmetrische Ansätze für die Wellenfunktion	9
2.1 Die Symmetrie des Zinkblendegitters	9
2.2 Die symmetrisierten Kugelfunktionen und die Funktionsansätze für die verschiedenen $\vec{k}$ -Vektoren	12
3. Die Strukturkonstanten	24
3.1 Auswahlregeln	24
3.2 Die numerische Berechnung	29
4. Die Ansätze für das Potential und die damit berechneten Bandstrukturen	31
4.1 Das Potential des freien Atoms ohne Superposition am Beispiel von ZnS	31
4.2 Das Potential des freien Atoms mit Superposition	34
4.2.1 Die Bandstrukturen von kubischem ZnS, ZnSe, ZnTe und CdTe ohne Anpassung an das Experiment	36
4.2.2 V_0 als Anpassungsparameter im Falle von ZnS und ZnSe	42
4.3 Anmerkungen zum numerischen Rechenaufwand	43
5. Prüfung der Ergebnisse am Experiment und Vergleich mit den Resultaten der Pseudopotential-Methode nach Cohen und Bergstresser	45
5.1 Zinksulfid und Zinkselenid	46
5.2 Zinktellurid und Cadmiumtellurid	52
5.3 Übergänge von d-Elektronen	55
Literaturverzeichnis	58

Einleitung

Die Kohn-Rostoker-Methode (im folgenden stets als KR-Methode abgekürzt) dient zur Berechnung der Energiebandstruktur von Kristallen. Da sie auf einer Umformung der Schrödinger-Gleichung in eine Integralgleichung mit einem als Greensche Funktion bezeichneten Kern beruht, nennt man sie auch "Methode der Greenschen Funktion". Sie wurde zunächst nur für Kristalle mit einem Atom pro Einheitszelle entwickelt (1), später jedoch auf solche mit beliebig vielen Atomen pro Elementarzelle ausgedehnt (2). Weitere Arbeiten dienten einer saubereren mathematischen Fassung und der Klärung gewisser numerischer Probleme (3,4,5,6). Dabei handelte es sich vor allem um die Angabe eines Verfahrens zur Berechnung der sogenannten "Strukturkonstanten", die als Entwicklungskoeffizienten der Greenschen Funktion in der Kohn-Rostoker-Theorie entscheidende Bedeutung haben. In jüngster Zeit wurde die Methode der Greenschen Funktion durch die Hinzunahme der Spin-Bahn-Wechselwirkung in ihren Grundlagen wesentlich erweitert (7), jedoch soll dieser Effekt in der vorliegenden Arbeit unberücksichtigt bleiben.

Die einschneidendste Voraussetzung der KR-Methode besteht in der Annahme eines sogenannten "muffin-tin"-Potentials (d.h. radialsymmetrisches Potential innerhalb von Kugeln, die um die Gitteratome herum konstruiert sind, konstantes Potential außerhalb derselben). Bei den Stoffen, auf die die Methode der Greenschen Funktion bisher mit Erfolg angewendet wurde, scheint diese Näherung gerechtfertigt zu sein. Es handelt sich dabei um einige kubisch kristallisierende Metalle (Al (8) , Cu (9), Alkalimetalle (10)), sowie um hexagonales Selen und Tellur (4,5,6).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Anwendungsbereich der KR-Methode auf Substanzen auszudehnen, die im Zinkblendegitter kristallisieren. In diesem Gittertyp ist jedes Atom tetraedrisch von vier nächsten Nachbarn umgeben. Die

Bindung zwischen solchen nächsten Nachbarn ist zumindest in der Diamantstruktur, einem Spezialfall des Zinkblendegitters, streng homöopolar, wobei die Zustände der Valenzelektronen durch sogenannte sp^3 -Wellenfunktionen mit tetraedrischer Winkelabhängigkeit beschrieben werden (11, S. 16 ff.). Die unbefriedigenden Teilrechnungen an Germanium (12) als bisher einziger Substanz vom Zinkblende- und Diamantgittertyp, an der die KR-Methode erprobt wurde, legen den Verdacht nahe, daß angesichts der Tetraedersymmetrie das "muffin-tin"-Potential eine schlechte Näherung darstellt. Bei den III-V- und II-VI-Verbindungen mit Zinkblendestruktur sind jedoch - im Gegensatz zur Diamantstruktur - die aus je zwei Valenzelektronen bestehenden Elektronenbrücken zwischen benachbarten Atomen mehr oder weniger stark polarisiert (heteropolarer Bindungsanteil (11, S. 16 ff.)). Die beiden Elektronen, die im Falle rein kovalenter Bindung in der Mitte zwischen den Nachbaratomen lokalisiert sind, werden durch die Polarisierung in Richtung auf den nichtmetallischen Bindungspartner verschoben. Hierdurch nimmt die Elektronenverteilung in der Umgebung der Gitterplätze eine im Vergleich zur Diamantstruktur mehr kugelsymmetrische Gestalt an. Es ist möglich, daß deshalb bei den III-V- und II-VI-Verbindungen das Potential - sofern wir es überhaupt als lokal ansetzen dürfen - eine Ortsabhängigkeit besitzt, die durch den "muffin-tin"-Ansatz sinnvoll angenähert werden kann. Tatsächlich zeigte es sich, daß die Anwendung der KR-Methode auf kubisches ZnS, ZnSe, ZnTe und CdTe Bandstrukturen liefert, die sowohl gewisse experimentelle Resultate (Breite der verbotenen Zone, optische Übergänge, effektive Massen) gut zu erklären vermögen, als auch mit den Ergebnissen der Pseudopotential-Methode nach Cohen und Bergstresser (13) auf allen Symmetrieachsen in guter quantitativer Übereinstimmung stehen.

1. Kurze Skizzierung der Kohn-Rostoker-Methode

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, ist die KR-Methode in ihren theoretischen Grundlagen hinreichend ausführlich in der Literatur behandelt worden. Wir können uns daher hier auf eine kurze Skizzierung der wichtigsten Gedankengänge und Endformeln beschränken. Die Schrödingergleichung für ein Elektron im Kristallgitter

$$(-\Delta + V(\vec{r}))\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

(Energien in Rydberg, Längen in Bohrschen Radien) wird zu ihrer Lösung zunächst in eine Integralgleichung

$$\psi(\vec{r}) = \int_{\Omega} G_{\vec{k}}(E, \vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau'$$

mit dem Kern (Greensche Funktion)

$$G_{\vec{k}}(E, \vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{\Omega} \sum_n \frac{e^{i(\vec{k}_n + \vec{k})(\vec{r} - \vec{r}')}}{E - (\vec{k}_n + \vec{k})^2}$$

umgeformt. Hierbei bedeutet Ω das Volumen der Einheitszelle im Ortsgitter, und die $\vec{k}_n$ sind die Translationsvektoren des reziproken Gitters. Sodann wird das Problem der Lösung der Integralgleichung in ein äquivalentes Variationsproblem

$$\delta \Lambda = 0$$

mit

$$\Lambda = \int_{\Omega} \psi^*(\vec{r}) V(\vec{r}) (\psi(\vec{r}) - \int_{\Omega'} G_{\vec{k}}(E, \vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d\tau') d\tau$$

umgewandelt. Das Funktional Λ wird nun folgendermaßen ausgewertet:

1. Für das Potential machen wir einen "muffin-tin"-Ansatz:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} v_j(r_j) & \text{für } r_j = |\vec{r} - \vec{r}_j| \leq \rho_j, j = 1, 2, \dots, N \\ v_0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die $\vec{r}_j$ sind die Positionsvektoren der insgesamt N Atome in der Einheitszelle, die ρ_j sind die Radien der zugehörigen Kugeln. V_0 ist eine Konstante, die bei geeigneter Verschiebung der Energieskala den Wert Null annimmt.

2. Der kugelsymmetrische Potentialansatz erlaubt eine Separation von Radial- und Winkelanteil für die Wellenfunktion, so daß wir in der j-ten Atomkugel den folgenden Ansatz machen können:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} C_{\ell m}^{(j)} R_{\ell}^{(j)}(|\vec{r}-\vec{r}_j|) Y_{\ell m}(\vec{r}-\vec{r}_j) \quad (1.1)$$

Dabei befriedigt die Funktion $R_{\ell}^{(j)}(r)$ die radiale Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V_j(r) - E \right) R_{\ell}^{(j)}(r) = 0 \quad (1.2)$$

Die Summation über ℓ wird bei einem endlichen Index $\ell_{\max}$ abgebrochen.

3. Die Greensche Funktion wird (für $\vec{r}$ aus Atomkugel j, $\vec{r}'$ aus Atomkugel j') umgeformt

$$\begin{aligned} G_{\vec{r}}(E, \vec{r}, \vec{r}') &= G_{\vec{r}}^{jj'}(E, \vec{R}_{jj'}) \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_n \frac{\exp[i(\vec{K}_n + \vec{k})(\vec{r}_j - \vec{r}'_j + \vec{R}_{jj'})]}{E - (\vec{K}_n + \vec{k})^2} \end{aligned} \quad (1.3)$$

mit $\vec{R}_{jj'} = (\vec{r} - \vec{r}_j) - (\vec{r}' - \vec{r}'_j) = \vec{r}_j - \vec{r}'_j$

und in die folgende Reihe entwickelt:

$$G_{\vec{k}}^{jj'}(E, \vec{R}_{jj'}) = \sum_{\ell, m} \sum_{\ell', m'} (A_{\ell m \ell' m'}^{jj'} j_{\ell}(\alpha r_j) j_{\ell'}(\alpha r_{j'}) + \alpha d_{\ell \ell'} d_{m m'} d_{jj'}^{jj'} j_{\ell}(\alpha r_j) n_{\ell'}(\alpha r_{j'})) Y_{\ell m}(\vec{r}_j) Y_{\ell' m'}^*(\vec{r}_{j'}) \quad (1.4)$$

mit $\alpha = \sqrt{E}$.

Die Entwicklungskoeffizienten $A_{\ell m \ell' m'}^{jj'}$, hängen von der Energie E und dem Wellenvektor $\vec{k}$ ab. Die Funktionen j_{ℓ} und n_{ℓ} sind die sphärischen Bessel- bzw. Neumannfunktionen.

Mit den Ansätzen und Entwicklungen 1. bis 3. gehen wir nun in das Funktional Λ ein. Der Potentialansatz ermöglicht zusammen mit der Orthogonalität der Kugelfunktionen eine bequeme Auswertung der Volumenintegrale (Anwendung des Greenschen Integralsatzes). Die damit zusammenhängenden Rechnungen sind in der zitierten Literatur ausführlich dargelegt worden und sollen hier nicht noch einmal vorgeführt werden. Die Variation wird schließlich durchgeführt, indem wir sämtliche partiellen Ableitungen von Λ nach den Koeffizienten $C_{\ell m}^{(j)}$ gleich Null setzen. Wir erhalten dann ein lineares Gleichungssystem für diese Koeffizienten, dessen Lösbarkeitsbedingung (Verschwinden der Determinante) implizit den gesuchten Zusammenhang zwischen E und $\vec{k}$ liefert:

$$\det \left(A_{\ell m \ell' m'}^{jj'}(E, \vec{k}) + \alpha d_{\ell \ell'} d_{m m'} d_{jj'}^{jj'} \frac{n_{\ell'}(\alpha r) - n_{\ell}(\alpha r) L_{\ell'}^{(j)}(r)}{j_{\ell'}(\alpha r) - j_{\ell}(\alpha r) L_{\ell}^{(j)}(r)} \right)_{r=r_j} = 0 \quad (1.5)$$

mit $L_{\ell}^{(j)}(r) = \frac{d \ln R_{\ell}^{(j)}(r)}{dr}$

Jede Zeile dieser Matrix ist durch ein Zahlentripel $(\ell m j)$, jede Spalte durch ein Tripel $(\ell' m' j')$ gekennzeichnet. Die

Indizes l und l' laufen - als Folge der Orthogonalität der Y_{lm} - nur soweit wie in der Entwicklung für $\psi(\vec{r})$, d.h. bis $l = l_{\max}$.

Es sei erwähnt, daß die Beziehung (1.5) auch auf andere Weise als durch die Variation $\delta A = 0$ gewonnen werden kann, nämlich aufgrund der Bedingung eines stetigen Anschlusses der Wellenfunktion außerhalb und innerhalb der Atomkugeln (4).

Da die Greensche Funktion (1.3) nur von der Differenz $\vec{r}_j - \vec{r}'_j$, abhängt, ist noch eine andere Reihenentwicklung als die in (1.4) möglich, nämlich

$$G_{\vec{k}}^{jj'}(E, \vec{r}_{jj'}) = \sum_{LM} i^L D_{LM}^{jj'}(x R_{jj'}) Y_{LM}(\vec{r}_{jj'}) - \delta_{jj'} \frac{\cos x R_{jj'}}{4\pi R_{jj'}} \quad (1.6)$$

Die $A_{lm l' m'}^{jj'}$ werden nun in (1.5) durch die ebenfalls von E und $\vec{k}$ abhängigen "Strukturkonstanten" $D_{LM}^{jj'}$ ersetzt, und zwar durch die Beziehung

$$A_{l m l' m'}^{jj'} = 4\pi i^{(e-e')} \sum_{LM} D_{LM}^{jj'} C_{LM l m l' m'} \quad (1.7)$$

mit
$$C_{LM l m l' m'} = \int Y_{LM} Y_{l m}^* Y_{l' m'} d\Omega,$$

die man durch Gleichsetzen der Entwicklungen (1.4) und (1.6) erhält. Für die $C_{LM l m l' m'}$, die in etwas anderer Normierung als Wigner-Koeffizienten tabuliert sind (14), gelten die Auswahlregeln:

$$C_{LM l m l' m'} \neq 0$$

genau dann, wenn $M = m - m'$ und $L = |1 - l'|, |1 - l'| + 2, \dots, |1 + l'|$.

Die Ersetzung (1.7) ist deshalb vorteilhaft, weil die Strukturkonstanten numerisch leichter zu berechnen sind als die $A_{lml'm}^{jj'}$, und weil bei fester Summationsgrenze $l_{\max}$ die Anzahl der zu berechnenden Strukturkonstanten weitaus geringer ist als die der $A_{lml'm}^{jj'}$, denn wegen der Auswahlregeln für die Wigner-Koeffizienten werden ja nur Strukturkonstanten bis zum Index $L = 2l_{\max}$ benötigt. Einsetzen von (1.7) in (1.5) ergibt schließlich

$$\det \left(4\pi i^{(l-l')} \sum_{LM} D_{LM}^{jj'}(E, \vec{k}) C_{LM} \langle m_l m_s | m' \rangle + 2 \int_{\text{dec}} \int_{\text{mm}} d_{jj'} \frac{\eta_e^{(j)}(r) - \eta_e^{(j)}(r) L_e^{(j)}(r)}{j_e^{(j)}(r) - j_e^{(j)}(r) L_e^{(j)}(r)} \Big|_{\eta_{\text{eff}}} \right) = 0 \quad (1.8)$$

Zu festgehaltenem Wellenvektor $\vec{k}$ gibt es gewisse Energiewerte $E = E_n(\vec{k})$, die Gl. (1.8) erfüllen und den einzelnen Bändern der Bandstruktur entsprechen.

2. Symmetrische Ansätze für die Wellenfunktion

2.1 Die Symmetrie des Zinkblendegitters

Das Bravaisgitter der Kristalle vom Zinkblendetyp ist kubisch-flächenzentriert (Gitterkonstante a). Jeder Punkt dieses Gitters bildet eine Basis für zwei Atome A_1 und A_2 mit den Positionsvektoren $\vec{r}_1 = (0,0,0)$ und $\vec{r}_2 = \frac{a}{4}(1,1,1)$. Daraus ergibt sich eine räumliche Anordnung, in der jedes Atom der einen Sorte tetraedrisch von vier Atomen der anderen Sorte im Abstand $d = \frac{a}{4}\sqrt{3}$ umgeben ist. Die Einheitszelle besitzt die Gestalt eines Rhombendodekaeders und enthält je ein Atom A_1 und ein Atom A_2 . Ihr Volumen ist $\Omega = \frac{a^3}{4}$.

Das reziproke Gitter ist kubisch-raumzentriert. Fig. 1 zeigt die erste Brillouinzone mit den Symmetriepunkten und -achsen, auf denen in dieser Arbeit Energiewerte berechnet werden.

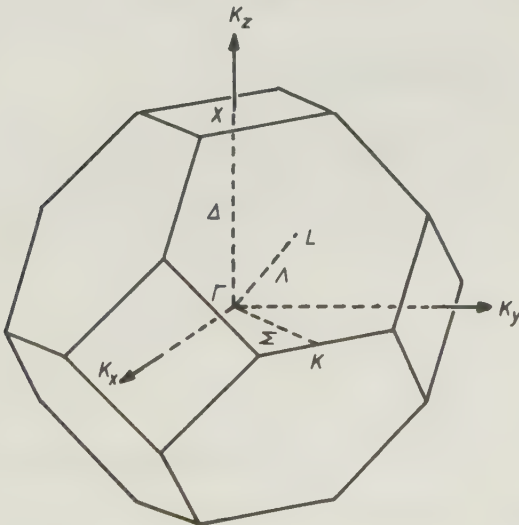


Fig. 1: Die 1. Brillouinzone des Zinkblendegitters

Die Raumgruppe des Zinkblendegitters ist symmorph und besitzt die Punktgruppe T_d . Die Wellenfunktionen zu einem bestimmten $\vec{k}$ transformieren sich daher nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe $G_O(\vec{k}) \subset T_d$ dieses $\vec{k}$ -Vektors. Sei $S \in G_O(\vec{k})$, dann gilt

$$S\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \psi_i(\vec{k}, S^{-1}\vec{r}) = \sum_j T_{ij}(S) \psi_j(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.1)$$

Dabei sind die $\psi_i(\vec{k}, \vec{r})$ energetisch miteinander entartete Zustände, und T_{ij} ist eine irreduzible Darstellung von $G_O(\vec{k})$.

Nachfolgend sind für die in Fig. 1 hervorgehobenen Symmetriepunkte und -achsen die Punktgruppen $G_O(\vec{k})$ (in Klammern dahinter die Anzahl der Elemente) und die Charaktertafeln aufgeführt (15):

1. Der Punkt Γ : $\vec{k} = (0,0,0)$
 $G_O(\vec{k}) : T_d \quad (24)$

Charaktertafel

	E	$3C_2$	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	2	-1	0	0
Γ_{15}	3	-1	0	1	-1
Γ_{25}	3	-1	0	-1	1

2. Die Δ -Achse: $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0,0,\alpha)$, $0 < \alpha < 1$

$$G_O(\vec{k}) : C_{2v}(4)$$

Charaktertafel

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Δ_1	1	1	1	1
Δ_2	1	1	-1	-1
Δ_3	1	-1	1	-1
Δ_4	1	-1	-1	1

3. Der Punkt X: $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$

$$G_O(\vec{k}) : D_{2d}(8)$$

Charaktertafel

	E	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d'$	$2S_4$
X_1	1	1	1	1	1
X_2	1	1	1	-1	-1
X_3	1	1	-1	1	-1
X_4	1	1	-1	-1	1
X_5	2	-2	0	0	0

4. Die Λ -Achse (incl. L): $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\alpha, \alpha, \alpha), 0 < \alpha \leq 0.5$

$$G_O(\vec{k}) : C_{3v}(6)$$

Charaktertafel

	E	$2C_3$	$3\sigma_d$
$\Lambda_1(L_1)$	1	1	1
$\Lambda_2(L_2)$	1	1	-1
$\Lambda_3(L_3)$	2	-1	0

5. Die Σ -Achse (incl. K): $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\alpha, \alpha, 0)$, $0 < \alpha \leq 0.75$

$$G_O(\vec{k}): C_S(2)$$

Charaktertafel

	E	σ
$\Sigma_1(K_1)$	1	1
$\Sigma_2(K_2)$	1	-1

2.2 Die symmetrisierten Kugelfunktionen und die Funktionsansätze für die verschiedenen $\vec{k}$ -Vektoren

Wenn wir für einen Punkt $\vec{k}$ der Brillouinzone einen Wellenfunktionsansatz machen, müssen wir dafür sorgen, daß er sich gemäß (2.1) nach einer irreduziblen Darstellung der Gruppe $G_O(\vec{k})$ transformiert. Die mit einem solchen Ansatz berechneten Energiewerte werden dann durch diese Darstellung klassifiziert. Zu diesem Zweck werden der Ansatz (1.1) und damit

die gesamte KR-Methode in der folgenden Weise modifiziert:

Statt mit den Kugelfunktionen Y_{lm} führen wir die im 1. Kapitel skizzierte Theorie mit "symmetrisierten" Linearkombinationen dieser Funktionen durch:

$$y_{\ell\mu} = \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \alpha_{\ell m}^{(\mu)} Y_{\ell m}, \quad \mu = 0, 1, 2, \dots, \ell.$$

Zu festem l bilden wir $2l + 1$ orthonormierte und reelle Linearkombinationen $y_{l\mu}$, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe $G_O(\vec{k})$ transformieren. Dann machen wir an Stelle von (1.1) den Wellenfunktionsansatz:

1. in der Atomkugel 1 (Positionsvektor $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$):

$$\psi(\vec{r}) = \psi_1(\vec{r}) = \sum_{\ell\mu}^{l_{\max}} C_{\ell\mu}^{(1)} R_{\ell}^{(1)}(r) y_{\ell\mu}(\vec{r}) \quad (2.2)$$

2. in der Atomkugel 2 (Positionsvektor $\vec{r}_2 = \frac{a}{4}(1, 1, 1) =: \vec{r}$):

$$\psi(\vec{r}) = \psi_2(\vec{r}) = \sum_{\ell\mu}^{l_{\max}} C_{\ell\mu}^{(2)} R_{\ell}^{(2)}(|\vec{r} - \vec{r}_1|) y_{\ell\mu}(\vec{r} - \vec{r}_1).$$

Dabei werden jeweils nur diejenigen $y_{l\mu}$ mitgenommen, die sich nach einer beliebigen, aber für alle l festen Spalte einer irreduziblen Darstellung von $G_O(\vec{k})$ transformieren.

Neben der bereits erwähnten Möglichkeit der Klassifizierung der Energieniveaus nach dem Transformationsverhalten des Wellenfunktionsansatzes bietet damit die Einführung der $y_{l\mu}$ einen weiteren Vorteil, nämlich eine Verringerung der Dimension der Säkular determinante. Am Ende dieses Kapitels findet sich eine Übersicht, welche $y_{l\mu}$ für die verschiedenen $\vec{k}$ -Vektoren im Ansatz (2.2) zu berücksichtigen sind.

Die Kohn-Rostoker-Theorie läßt sich mit den $y_{l\mu}$ ganz analog zu Kapitel 1 durchführen. In der wichtigen Endformel (1.8)

sind schließlich nur die folgenden Ersetzungen vorzunehmen:
Die $D_{LM}^{jj'}$ sind durch andere Strukturkonstanten $\tilde{D}_{LM}^{jj'}$ zu ersetzen, die einer Entwicklung der Greenschen Funktion nach symmetrisierten Kugelfunktionen entsprechen (vgl. (1.6)):

$$G_{\vec{R}}^{jj'}(E, \vec{R}_{jj'}) = \sum_{LM} i^L \tilde{D}_{LM}^{jj'}(\alpha R_{jj'}) y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) - d_{jj'} \frac{\cos \alpha R_{jj'}}{4\pi R_{jj'}},$$

und an die Stelle der Wigner-Koeffizienten treten die Größen

$$\tilde{C}_{LM\mu\mu'\mu''} = \int y_{LM} y_{\mu\mu'} y_{\mu''} d\Omega = \sum_{M'm'm''} \alpha_{LM}^{(M)} \alpha_{\mu\mu'}^{(\mu)} \alpha_{\mu''}^{(\mu')} C_{LM\mu\mu'\mu''} \quad (2.3)$$

Damit folgt aus (1.8):

$$\det \left(4\pi i^{(l-j)} \sum_{LM} \tilde{D}_{LM}^{jj'}(E, \vec{k}) \tilde{C}_{LM\mu\mu'\mu''} + x_{l,j} d_{\mu\mu'} d_{\mu''} \chi(l,j) \right) = 0 \quad (2.4)$$

mit
$$\chi(l,j) = \frac{n_l(xr) - n_e(xr) L_e^{(j)}(x)}{j_l(xr) - j_e(xr) L_e^{(j)}(x)} \Big|_{r=R_j}.$$

In der Gestalt der Säkulardeterminante kommt ein wesentliches Merkmal der KR-Methode zum Ausdruck, nämlich die Trennung von Kristallstruktur und Potential. Die Koeffizienten $\tilde{C}_{LM\mu\mu'\mu''}$ und die Strukturkonstanten $\tilde{D}_{LM}^{jj'}$ hängen nur von den Symmetrieeigenschaften des Kristalls ab, während die Terme $\chi(l,j)$ über die logarithmische Ableitung der Radiallösung den Einfluß des "muffin-tin"-Potentials enthalten. Entsprechend ist der Aufbau dieser Arbeit: In diesem Kapitel werden die Wellenfunktionsansätze für die verschiedenen $\vec{k}$ -Vektoren bereitgestellt, woraus sich nach (2.3) die $\tilde{C}_{LM\mu\mu'\mu''}$ berechnen lassen. Das folgende Kapitel ist der Berechnung der Strukturkonstanten gewidmet. Bis hierhin werden sich alle Überlegungen und Berechnungen als gültig für be-

liebige Kristalle mit Diamant- und Zinkblendestruktur erweisen. Erst im 4. Kapitel werden wir bei der Untersuchung bestimmter Kristalle den Einfluß des Potentials behandeln.

Wir wollen nun explizit die $y_{1\mu}$ und die Wellenfunktionsansätze für die verschiedenen Symmetriepunkte und -achsen der Brillouinzone angeben. Dabei stützen wir uns im wesentlichen auf die Arbeit von D.G. Bell (16). Hier und bei allen weiteren Rechnungen legen wir uns auf eine Summationsgrenze $l_{\max} = 2$ fest. Die l -Konvergenz wurde zwar in dieser Arbeit wegen des hohen numerischen Rechenaufwandes nicht nachgeprüft, doch zeigen Konvergenztests bei Rechnungen mit der KR-Methode an Aluminium (8) und den Alkalimetallen (6), sowie letzten Endes die guten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit selbst, daß eine Beschränkung auf $l=2$ in den Wellenfunktionsansätzen ausreicht. Wegen der Auswahlregel $L = |l-l'|, |l-l'|+2, \dots, l+l'$ für die Wigner-Koeffizienten, die auch für die daraus abgeleiteten Größen $\tilde{C}_{LMl\mu l'\mu'}$ gilt, benötigen wir jedoch zur Berechnung der Determinantenelemente in (2.4) die $y_{1\mu}$ bis zum Index $l = 4$.

1. Der Punkt Γ

Nachfolgend sind die $y_{1\mu}$ für die Punktgruppe $G_O(\vec{k}) = T_d$ aufgeführt. Das Zeichen $\sim$ bedeutet, daß ein Faktor $(\sqrt{4\pi} r^l)^{-1}$ weggelassen ist. In der dritten Spalte der Tabelle sind die irreduziblen Darstellungen von $G_O(\vec{k})$ angegeben, nach denen sich die $y_{1\mu}$ transformieren. Die Darstellungsmatrizen, die durch die Eigenschaften der Gruppe nur bis auf eine unitäre Transformation festgelegt sind, werden durch die explizite Angabe der $y_{1\mu}$ als Basisfunktionen genau definiert. Wenn also im folgenden davon die Rede ist, daß sich ein Wellenfunktionsansatz nach einer bestimmten Spalte einer irreduziblen Darstellung von $G_O(\vec{k})$ transformiert, dann ist eine Transformation entsprechend den durch die $y_{1\mu}$ festgelegten Darstellungsmatrizen gemeint.

1	Symm. Kugelfktn.	irr. Darst.
0	$y_0 \sim 1$ $= Y_{00}$	Γ_1
1	$y_1 \sim \sqrt{3}x$ $y_2 \sim \sqrt{3}y$ $y_3 \sim \sqrt{3}z$ $= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1})$ $= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1})$ $= Y_{10}$	Γ_{15}
2	$y_{20} \sim \frac{1}{2}\sqrt{5}(3z^2 - r^2)$ $y_{21} \sim \frac{1}{2}\sqrt{15}(x^2 - y^2)$ $y_{22} \sim \sqrt{15}yz$ $y_{23} \sim \sqrt{15}xz$ $y_{24} \sim \sqrt{15}xy$ $= Y_{20}$ $= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{22} + Y_{2-2})$ $= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1})$ $= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{21} + Y_{2-1})$ $= -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2})$	Γ_{12} Γ_{15}
3	$y_{30} \sim \sqrt{105}xyz$ $y_{31} \sim \frac{1}{2}\sqrt{7}(5x^2 - 3z^2)x$ $y_{32} \sim \frac{1}{2}\sqrt{7}(5y^2 - 3z^2)y$ $y_{33} \sim \frac{1}{2}\sqrt{7}(5z^2 - 3r^2)z$ $y_{34} \sim \frac{1}{2}\sqrt{105}x(y^2 - z^2)$ $y_{35} \sim \frac{1}{2}\sqrt{105}y(z^2 - x^2)$ $y_{36} \sim \frac{1}{2}\sqrt{105}z(x^2 - y^2)$ $= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{32} - Y_{3-2})$ $= \frac{1}{4}\sqrt{3}(Y_{31} + Y_{3-1}) - \frac{1}{4}\sqrt{5}(Y_{33} + Y_{3-3})$ $= -\frac{1}{4}\sqrt{3}(Y_{31} - Y_{3-1}) - \frac{1}{4}\sqrt{5}(Y_{33} - Y_{3-3})$ $= Y_{30}$ $= \frac{1}{4}\sqrt{5}(Y_{31} + Y_{3-1}) + \frac{1}{4}\sqrt{3}(Y_{33} + Y_{3-3})$ $= \frac{1}{4}\sqrt{5}(Y_{31} - Y_{3-1}) - \frac{1}{4}\sqrt{3}(Y_{33} - Y_{3-3})$ $= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{32} + Y_{3-2})$	Γ_1 Γ_{15} Γ_{25}
4	$y_{40} \sim \frac{1}{4}\sqrt{21}(5(x^4 + y^4 + z^4) - 3r^4)$ $y_{41} \sim \frac{1}{4}\sqrt{15}(2z^4 - x^4 - y^4 + 12x^2y^2 - 6(x^2 + y^2)z^2)$ $y_{42} \sim \frac{3}{4}\sqrt{5}(x^4 - y^4 - 6(x^2 - y^2)z^2)$ $y_{43} \sim \frac{3}{2}\sqrt{5}(7x^2 - r^2)yz$ $y_{44} \sim \frac{3}{2}\sqrt{5}(7y^2 - r^2)xz$ $y_{45} \sim \frac{3}{2}\sqrt{5}(7z^2 - r^2)xy$ $y_{46} \sim \frac{3}{2}\sqrt{35}(y^2 - z^2)yz$ $y_{47} \sim \frac{3}{2}\sqrt{35}(z^2 - x^2)xz$ $y_{48} \sim \frac{3}{2}\sqrt{35}(x^2 - y^2)xy$ $= \sqrt{\frac{5}{12}}Y_{40} + \sqrt{\frac{7}{25}}(Y_{41} + Y_{4-1})$ $= \sqrt{\frac{5}{12}}Y_{40} - \sqrt{\frac{7}{25}}(Y_{41} + Y_{4-1})$ $= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{42} + Y_{4-2})$ $= -\frac{1}{4}(Y_{41} - Y_{4-1}) + \frac{1}{4}\sqrt{7}(Y_{43} - Y_{4-3})$ $= \frac{1}{4}(Y_{41} + Y_{4-1}) + \frac{1}{4}\sqrt{7}(Y_{43} + Y_{4-3})$ $= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{42} - Y_{4-2})$ $= -\frac{1}{4}\sqrt{7}(Y_{41} - Y_{4-1}) - \frac{1}{4}(Y_{43} - Y_{4-3})$ $= -\frac{1}{4}\sqrt{7}(Y_{41} + Y_{4-1}) + \frac{1}{4}(Y_{43} + Y_{4-3})$ $= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{42} - Y_{4-2})$	Γ_1 Γ_{12} Γ_{15} Γ_{25}

Der Wellenfunktionsansatz für die eindimensionale Darstellung Γ_1 lautet nun gemäß (2.2):

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{00}^{(1)} R_0^{(1)}(r) y_{00}(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{00}^{(2)} R_0^{(2)}(1\vec{r}-\vec{r}_1) y_{00}(\vec{r}-\vec{r}_1)\end{aligned}$$

d.h. die Säkulardeterminante ist nur zweidimensional. Mit dem unsymmetrisierten Ansatz (1.1) hätten wir die Dimension 18 erhalten.

Für die Darstellung Γ_{12} machen wir den Ansatz

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{20}^{(1)} R_2^{(1)}(r) y_{20}(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{20}^{(2)} R_2^{(2)}(1\vec{r}-\vec{r}_1) y_{20}(\vec{r}-\vec{r}_1)\end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{21}^{(1)} R_2^{(1)}(r) y_{21}(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{21}^{(2)} R_2^{(2)}(1\vec{r}-\vec{r}_1) y_{21}(\vec{r}-\vec{r}_1)\end{aligned}$$

Der erste Ansatz transformiert sich nach der ersten, der zweite Ansatz nach der zweiten Spalte der zweidimensionalen Darstellung Γ_{12} . Die Energiewerte fallen wegen der Entartung für beide Ansätze zusammen. Die Säkulardeterminante ist wie bei Γ_1 zweidimensional.

Für Γ_{15} lautet ein möglicher Ansatz:

$$\begin{aligned}\psi_1(\vec{r}) &= C_{12}^{(1)} R_1^{(1)}(r) y_{12}(\vec{r}) + C_{24}^{(1)} R_2^{(1)}(r) y_{24}(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) &= C_{12}^{(2)} R_1^{(2)}(1\vec{r}-\vec{r}_1) y_{12}(\vec{r}-\vec{r}_1) + C_{24}^{(2)} R_2^{(2)}(1\vec{r}-\vec{r}_1) y_{24}(\vec{r}-\vec{r}_1)\end{aligned}$$

Dieser Ansatz transformiert sich nach der dritten Spalte der dreidimensionalen Darstellung Γ_{15} . Wir hätten uns selbstverständlich für die erste Spalte (y_{10} und y_{22}) oder für die

zweite Spalte (y_{11} und y_{23}) entscheiden können. Die Säkular-
determinante ist in jedem Fall vierdimensional.

Für die Darstellungen Γ_2 und Γ_{25} existieren für $l \leq 2$ keine $y_{1\mu}$.

2. Die Δ -Achse

Die $y_{1\mu}$ für die Punktgruppe $G_O(\vec{k}) = C_{2v}$ gehen aus denen für T_d in der folgenden einfachen Weise hervor:

1	Symm. Kugelfktn.	irr. Darst.
0	y_{00}	Δ_1
1	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{10} + y_{11})$	Δ_3
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{10} - y_{11})$	Δ_4
	y_{12}	Δ_1
2	y_{20}	Δ_1
	y_{21}	Δ_2
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{22} + y_{23})$	Δ_3
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{22} - y_{23})$	Δ_4
	y_{24}	Δ_1
3	y_{30}	Δ_1
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{31} + y_{32})$	Δ_3
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{31} - y_{32})$	Δ_4
	y_{33}	Δ_1
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{34} - y_{35})$	Δ_3
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{34} + y_{35})$	Δ_4
	y_{36}	Δ_2

l	Symm. Kugelfktn.	irr. Darst.
4	y_{40}	Δ_1
	y_{41}	Δ_1
	y_{42}	Δ_2
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{43} + y_{44})$	Δ_3
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{43} - y_{44})$	Δ_4
	y_{45}	Δ_1
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{46} - y_{47})$	Δ_3
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{46} + y_{47})$	Δ_4
	y_{48}	Δ_2

Die folgende Tabelle gibt an, welche symmetrisierten Kugelfunktionen im Wellenfunktionsansatz (2.2) für die verschiedenen Darstellungen mitzunehmen sind, sowie die Dimension der Säkulardeterminante.

Darst.	Symm. Kugelfktn.	Dim.
Δ_1	$y_{00}, y_{12}, y_{20}, y_{24}$	8
Δ_2	y_{21}	2
Δ_3	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{10} + y_{11}), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_{22} + y_{23})$	4
Δ_4	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{10} - y_{11}), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_{22} - y_{23})$	4

Die Darstellung Δ_4 ist wegen Zeitumkehrsymmetrie mit Δ_3 energetisch entartet. Die entsprechenden Energieniveaus werden wir im folgenden mit Δ_{34} bezeichnen.

3. Der Punkt X

Die $y_{1\mu}$ für die Punktgruppe D_{2d} des Punktes X fallen bis auf zwei Ausnahmen mit denen für T_d zusammen: y_{35} und y_{47} sind durch $-y_{35}$ bzw. $-y_{47}$ zu ersetzen. Es folgt - wie bei der Δ -Achse - eine Übersicht über die Ansatzfunktionen:

Darst.	Symm. Kugelfktn.	Dim.
x_1	y_{00}, y_{20}	4
x_2	y_{21}	2
x_3	y_{12}, y_{24}	4
x_4	keine $y_{1\mu}$ für $1 \leq 2$	-
x_5	y_{10}, y_{22} (1.Spalte)	4
	oder:	
	y_{11}, y_{23} (2.Spalte)	4

4. Die Δ -Achse (incl. L):

Die $y_{1\mu}$ für die Punktgruppe $G_O(\vec{k}) = C_{3v}$ gehen durch Bildung von Linearkombinationen folgendermaßen aus denen für T_d hervor:

1	Symm. Kugelfktn.	irr. Darst.
0	y_{00}	Λ_1
1	$\frac{2}{15}(y_{10} + y_{11} + y_{12})$	Λ_1
	$\frac{1}{16}(2y_{12} - y_{10} - y_{11})$	Λ_3
	$\frac{1}{12}(y_{10} - y_{11})$	
2	y_{20}	Λ_3
	y_{21}	
	$\frac{1}{13}(y_{22} + y_{23} + y_{24})$	Λ_1
	$\frac{1}{16}(2y_{24} - y_{22} - y_{23})$	Λ_3
3	y_{30}	Λ_1
	$\frac{1}{13}(y_{31} + y_{32} + y_{33})$	Λ_1
	$\frac{1}{16}(2y_{33} - y_{31} - y_{32})$	Λ_3
	$\frac{1}{12}(y_{31} - y_{32})$	
	$\frac{1}{13}(y_{34} + y_{35} + y_{36})$	Λ_2
	$\frac{1}{12}(y_{35} - y_{34})$	Λ_3
	$\frac{1}{12}(2y_{36} - y_{34} - y_{35})$	
4	y_{40}	Λ_1
	y_{41}	Λ_3
	y_{42}	
	$\frac{1}{13}(y_{43} + y_{44} + y_{45})$	Λ_1
	$\frac{1}{16}(2y_{45} - y_{43} - y_{44})$	Λ_3
	$\frac{1}{12}(y_{43} - y_{44})$	
	$\frac{1}{13}(y_{46} + y_{47} + y_{48})$	Λ_2
	$\frac{1}{12}(y_{47} - y_{46})$	Λ_3
	$\frac{1}{12}(2y_{48} - y_{46} - y_{47})$	

Tabelle der Ansatzfunktionen:

Darst.	Symm. Kugelfktn.	Dim.
Λ_1	$y_{00}, \frac{1}{\sqrt{3}}(y_{10}+y_{11}+y_{12}), \frac{1}{\sqrt{3}}(y_{22}+y_{23}+y_{24})$	6
Λ_2	keine $y_{1\mu}$ für $1 \leq 2$	-
Λ_3	$\frac{1}{\sqrt{6}}(2y_{12}-y_{10}-y_{11}), y_{20},$ $\frac{1}{\sqrt{6}}(2y_{24}-y_{22}-y_{23})$ (1. Spalte)	6
	oder: $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{10}-y_{11}), y_{21}, \frac{1}{\sqrt{2}}(y_{22}-y_{23})$ (2. Sp.)	6

5. Die Σ -Achse (incl. K)

Die $y_{1\mu}$ für die Punktgruppe $G_O(\bar{k}) = C_s$ sind mit denen für die Δ -Achse identisch. Nach Σ_1 transformieren sich alle Δ_1 - und Δ_3 -Funktionen, nach Σ_2 alle Δ_2 - und Δ_4 -Funktionen.

Tabelle der Ansatzfunktionen:

Darst.	Symm. Kugelfktn.	Dim.
Σ_1	$y_{00}, \frac{1}{\sqrt{2}}(y_{10}+y_{11}), y_{12}, y_{20}, \frac{1}{\sqrt{2}}(y_{22}+y_{23}), y_{24}$	12
Σ_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{10}-y_{11}), y_{21}, \frac{1}{\sqrt{2}}(y_{22}-y_{23})$	6

Die in den Wellenfunktionsansätzen für die verschiedenen $\vec{k}$ -Vektoren berücksichtigten $y_{1\mu}$ gehen über die Koeffizienten $\tilde{C}_{LM1\mu1'\mu'}$ in die Säkulardeterminante ein. Ein weiterer wesentlicher Baustein der Determinantenelemente sind die Strukturkonstanten (vgl. (2.4)), denen wir uns im nächsten Kapitel zuwenden wollen.

3. Die Strukturkonstanten

3.1 Auswahlregeln

Außer der Verringerung der Dimension der Säkulardeterminante und der Möglichkeit, die berechneten Energiewerte nach dem Transformationsverhalten des zugehörigen Wellenfunktionsansatzes zu klassifizieren, bietet die Einführung der $y_{1\mu}$ noch einen weiteren Vorteil, nämlich das Verschwinden eines großen Teiles der Strukturkonstanten. Diese waren als Koeffizienten der Reihenentwicklung

$$G_{\vec{k}}^{jj'}(E, \vec{R}_{jj'}) = \sum_{LM} i^L \tilde{D}_{LM}^{jj'}(\alpha \vec{R}_{jj'}) y_{LM}(\vec{R}_{jj'}) - \int_{jj'} \frac{\cos \alpha \vec{R}_{jj'}}{4\pi \vec{R}_{jj'}} \quad (3.1)$$

der Greenschen Funktion

$$G_{\vec{k}}^{jj'}(E, \vec{R}_{jj'}) = \frac{1}{\Omega} \sum_n \frac{\exp[i(\vec{k}_n + \vec{k} \times \vec{e}_j - \vec{e}_{j'} + \vec{R}_{jj'})]}{E - (\vec{k}_n + \vec{k})^2}$$

definiert worden. Wir wollen nun das Verhalten der Greenschen Funktion gegenüber Transformationen S mit der Eigenschaft

$$S\vec{k} = \vec{k} + \vec{k}_1$$

untersuchen. ($\vec{k}_1$ sei irgendein Vektor des reziproken Gitters). Die Gruppe dieser Transformationen zu vorgegebenem $\vec{k}$ werde mit $\bar{G}_0(\vec{k})$ bezeichnet. Sie ist eine Untergruppe der Gruppe O_h aller orthogonalen Transformationen, die das reziproke Zinkblendegitter in sich überführen, und nicht zu verwechseln mit der Gruppe $G_0(\vec{k}) = T_d \wedge \bar{G}_0(\vec{k})$. Sei $S \in \bar{G}_0(\vec{k})$, dann gilt:

$$SG_{\vec{k}}^{jj'}(E, \vec{R}_{jj'}) = \frac{1}{\Omega} \sum_n \frac{\exp[i(\vec{k}_n + \vec{k} \times \vec{e}_j - \vec{e}_{j'} + S\vec{R}_{jj'})]}{E - (\vec{k}_n + \vec{k})^2}$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_n \frac{\exp[i S(\vec{k}_n + \vec{k}) S(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})] \exp[i S(\vec{k}_n + \vec{k}) \vec{R}_{jj'}]}{E - [S(\vec{k}_n + \vec{k})]^2}$$

$$= \frac{1}{\Omega} \sum_{n'} \frac{\exp[i (\vec{k}_{n'} + \vec{k}) S(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})] \exp[i (\vec{k}_{n'} + \vec{k}) \vec{R}_{jj'}]}{E - (\vec{k}_{n'} + \vec{k})^2}$$

mit $S(\vec{k}_n + \vec{k}) = \vec{k}_{n'} + \vec{k}$.

Es sind nun zwei Fälle zu unterscheiden:

1. $j = j'$.

In diesem Falle ist $\vec{r}_j = \vec{r}_{j'}$, und folglich

$$SG_{\vec{k}}^{jj}(E, \vec{R}_{jj}) = G_{\vec{k}}^{jj}(E, \vec{R}_{jj}).$$

Die Greensche Funktion ist also invariant gegenüber Transformationen der Gruppe $\bar{G}_0(\vec{k})$, und daher sind in der Entwicklung (3.1) nur die $\tilde{D}_{LM}^{jj}$ von Null verschieden, für die gilt

$$S \gamma_{LM} = \gamma_{LM} \text{ für alle } S \in \bar{G}_0(\vec{k}), \quad (3.2)$$

deren zugehörige γ_{LM} sich also nach der identischen Darstellung der Gruppe $\bar{G}_0(\vec{k})$ transformieren. Im folgenden wollen wir die $\tilde{D}_{LM}^{jj}$ als "diagonale" Strukturkonstanten bezeichnen und - da sie nicht von j abhängen - mit $\tilde{D}_{LM}$ abkürzen. Es folgt für die verschiedenen $\vec{k}$ -Vektoren eine Tabelle derjenigen γ_{LM} , die das Transformationsverhalten (3.2) besitzen.

$\vec{k}$	$\bar{G}_0(\vec{k})$	γ_{LM}
Γ	O_h	γ_{00}, γ_{40}
Δ	C_{4v}	$\gamma_{00}, \gamma_{12}, \gamma_{20}, \gamma_{33}, \gamma_{40}, \gamma_{41}$
X	D_{4h}	$\gamma_{00}, \gamma_{20}, \gamma_{40}, \gamma_{41}$
Λ	C_{3v}	$\gamma_{00}, \gamma_{30}, \gamma_{40}, \frac{1}{\sqrt{3}}(\gamma_{10} + \gamma_{11} + \gamma_{12}), \frac{1}{\sqrt{3}}(\gamma_{22} + \gamma_{23} + \gamma_{24}),$ $\frac{1}{\sqrt{3}}(\gamma_{31} + \gamma_{32} + \gamma_{33}), \frac{1}{\sqrt{3}}(\gamma_{43} + \gamma_{44} + \gamma_{45})$
L	D_{3d}	$\gamma_{00}, \gamma_{40}, \frac{1}{\sqrt{3}}(\gamma_{22} + \gamma_{23} + \gamma_{24}), \frac{1}{\sqrt{3}}(\gamma_{43} + \gamma_{44} + \gamma_{45})$
Σ (in- cl.K)	C_{2v}	$\gamma_{00}, \gamma_{20}, \gamma_{24}, \gamma_{40}, \gamma_{41}, \gamma_{45},$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_{10} + \gamma_{11}), \frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_{31} + \gamma_{32}), \frac{1}{\sqrt{2}}(\gamma_{34} - \gamma_{35})$

2. $j = 1, j' = 2$

In diesem Falle ist $\vec{\tau}_j = (0,0,0)$ und $\vec{\tau}_{j'} = \frac{a}{4}(1,1,1) = \vec{\tau}$
und folglich

$$SG_{\vec{k}}^{12}(E, \vec{R}_{12}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{n}} \frac{\exp[-i(\vec{n}_n + \vec{k})\vec{S}\vec{\tau}] \exp[i(\vec{n}_n + \vec{k})\vec{R}_{12}]}{E - (\vec{n}_n + \vec{k})^2}$$

Für alle $S \in T_d$ gilt aber $S\vec{\tau} = \vec{\tau} + \vec{R}_1^{(S)}$ wobei $\vec{R}_1^{(S)}$ ein von S abhängiger Translationsvektor des Zinkblendegitters ist, und daher folgt für alle $S \in \bar{G}_0(\vec{k}) \cap T_d = G_0(\vec{k})$:

$$SG_{\vec{k}}^{12}(E, \vec{R}_{12}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{n}} \frac{\exp[-i(\vec{n}_n + \vec{k})\vec{\tau}] \exp[i(\vec{n}_n + \vec{k})\vec{R}_{12}]}{E - (\vec{n}_n + \vec{k})^2} e^{-i\vec{k}\vec{R}_e^{(S)}} \\ = e^{-i\vec{k}\vec{R}_e^{(S)}} G_{\vec{k}}^{12}(E, \vec{R}_{12})$$

Die Greensche Funktion ist also - bis auf einen Faktor $e^{-i\vec{k}\vec{R}_1^{(s)}}$ - invariant gegenüber Transformationen der Gruppe $G_O(\vec{k})$. Deshalb sind nur die $\tilde{D}_{LM}^{12}$ von Null verschieden, für die gilt

$$S y_{LM} = e^{-i\vec{k}\vec{R}_1^{(s)}} y_{LM} \text{ für alle } S \in G_O(\vec{k}), \quad (3.3)$$

deren zugehörige y_{LM} sich also nach der eindimensionalen Darstellung $D(S)$ der Gruppe $G_O(\vec{k})$ mit den Charakteren $e^{-i\vec{k}\vec{R}_1^{(s)}}$ transformieren. Es folgt für die verschiedenen $\vec{k}$ -Vektoren eine Tabelle der y_{LM} mit dem Transformationsverhalten (3.3)

$\vec{k}$	$G_O(\vec{k})$	y_{LM}	$D(S)$
Γ	T_d	y_{00}, y_{30}, y_{40}	Γ_1
Δ	C_{2v}	$y_{00}, y_{12}, y_{20}, y_{24}, y_{30}, y_{40}, y_{41}, y_{45}, y_{33}$	Δ_1
X	D_{2d}	$y_{12}, y_{24}, y_{33}, y_{45}$	X_3
$\Lambda(\text{incl. L})$	C_{3v}	$y_{00}, y_{30}, y_{40},$ $\frac{1}{\sqrt{3}}(y_{10} + y_{11} + y_{12}), \frac{1}{\sqrt{3}}(y_{22} + y_{23} + y_{24}),$ $\frac{1}{\sqrt{3}}(y_{31} + y_{32} + y_{33}), \frac{1}{\sqrt{3}}(y_{43} + y_{44} + y_{45})$	Λ_1
$\Sigma(\text{incl. K})$	C_s	$y_{00}, y_{12}, y_{20}, y_{24}, y_{30}, y_{33}, y_{40}, y_{41}, y_{45},$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{10} + y_{11}), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_{22} + y_{23}), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_{31} + y_{32}),$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(y_{34} - y_{35}), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_{43} + y_{44}), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_{46} - y_{47})$	Σ_1

Die Strukturkonstanten $\tilde{D}_{LM}^{21}$ gehen in einfacher Weise aus den $\tilde{D}_{LM}^{12}$ hervor, und zwar gilt:

$$\tilde{D}_{LM}^{21} = \tilde{D}_{LM}^{12*} \quad \text{für } E \geq 0$$

$$\tilde{D}_{LM}^{21} = (-1)^L \tilde{D}_{LM}^{12*} \quad \text{für } E < 0.$$

Wenn im folgenden von "nichtdiagonalen" Strukturkonstanten die Rede ist, meinen wir immer die $\tilde{D}_{LM}^{12}$.

Die Anzahl der zu berechnenden Strukturkonstanten $\tilde{D}_{LM}^{12}$ und $\tilde{D}_{LM}^{21}$ - pro Energiewert verringert sich also bei Einführung der $\gamma_{1\mu}$ für $1 \leq 2$ (d.h. $L \leq 4$) von 50 auf

- 5 für den Punkt Γ ,
- 15 für einen Punkt der Δ -Achse,
- 8 für den Punkt X,
- 14 für einen Punkt der Λ -Achse,
- 11 für den Punkt L,
- 24 für einen Punkt der Σ -Achse (incl. K).

Für eine Bandstrukturberechnung, die die Punkte Γ , X und L, sowie je drei weitere Punkte auf den Achsen Δ , Λ und Σ berücksichtigt, bedeutet dies, daß etwa 70% aller Strukturkonstanten verschwinden und nur ca. 30% zu berechnen sind. Da die Strukturkonstanten in der KR-Methode den größten numerischen Rechenaufwand erfordern, erweist sich also die Entwicklung der Greenschen Funktion nach symmetrisierten Kugelfunktionen als überaus vorteilhaft.

2.2 Die numerische Berechnung

Wir wollen uns nun dem Problem der numerischen Berechnung der Strukturkonstanten zuwenden. Bei J. Treusch und R. Sandrock (4, Gln. 25-28) findet sich - bis auf einen Faktor i^L , der einer Entwicklung der Greenschen Funktion ohne i^L entspricht - der Ausdruck:

$$\tilde{D}_{LM}^{jj'} = \tilde{D}_{LM}^{jj'}(1) + \tilde{D}_{LM}^{jj'}(2) + \oint_{L0} \oint_{jj'} \tilde{D}_{00}(3) \quad (3.4)$$

$$\text{mit } \tilde{D}_{LM}^{jj'}(1) = \frac{4\pi}{\Omega \alpha^L} \sum_n \frac{e^{i(\vec{k}_n + \vec{k})(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})}}{E - (\vec{k}_n + \vec{k})^2} |\vec{k}_n + \vec{k}|^L y_{LM}(\vec{k}_n + \vec{k}) \exp \frac{E - (\vec{k}_n + \vec{k})^2}{\eta} \quad (3.5)$$

$$\tilde{D}_{LM}^{jj'}(2) = -\frac{2^{L+M}}{1\pi(i\alpha)^L} \sum_{s \neq 0} e^{i\vec{k}_s(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \int_{\vec{k}_s}^{\infty} y_{LM}(\vec{k}_s + \vec{k}) \exp(-(\vec{k}_s + \vec{k})^2 + \frac{E}{4f^2}) f^{2L} df \quad (3.6)$$

$$\tilde{D}_{00}^{jj'}(3) = -\frac{\sqrt{2}}{2\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(E/\eta)^\nu}{\nu! (2\nu-1)} \quad (3.7)$$

Dabei ist η eine beliebige positiv-reelle Zahl. Für hinreichend große Werte von η wird der Summand $\tilde{D}_{LM}^{jj'}(2)$ so klein, daß er neben $\tilde{D}_{LM}^{jj'}(1)$ und $\tilde{D}_{00}^{jj'}(3)$ vernachlässigt werden kann. Andererseits darf η nicht zu groß gewählt werden, weil sonst die Reihe (3.5) sehr langsam konvergiert. Mit

$$\Omega = \frac{a^3}{4}$$

$$\vec{k}_n = \frac{2\pi}{a} \vec{k}_n'$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a} \vec{k}'$$

$$y_{LM} = (\sqrt{4\pi} r)^{-L} y_{LM}'$$

$$E = \frac{4\pi^2}{a^2} \varepsilon$$

$$\eta = \frac{4\pi^2}{a^2} \eta'$$

$$\vec{c} = \frac{\pi}{2} (1, 1, 1)$$

folgt unter Vernachlässigung von $\tilde{D}_{LM}^{jj'}$ (2) aus (3.4) bis (3.7):

1. für die "diagonalen" Strukturkonstanten:

$$a \tilde{D}_{LM} = \frac{2}{\sqrt{\pi^3} \sqrt{\epsilon}} \sum_n \frac{y_{LM}'(\vec{k}_n' + \vec{k}')}{\epsilon - (\vec{k}_n' + \vec{k}')^2} \exp \frac{\epsilon - (\vec{k}_n' + \vec{k}')^2}{p'} - \int_0^1 \sqrt{p'} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(\epsilon/p')^\nu}{\nu! (2\nu-1)}$$

2. für die "nichtdiagonalen" Strukturkonstanten:

$$a \tilde{D}_{LM}^{12} = \frac{2}{\sqrt{\pi^3} \sqrt{\epsilon}} \sum_n \frac{y_{LM}'(\vec{k}_n' + \vec{k}')}{\epsilon - (\vec{k}_n' + \vec{k}')^2} \exp \frac{\epsilon - (\vec{k}_n' + \vec{k}')^2}{p'} \exp[-i(\vec{k}_n' + \vec{k}') \cdot \vec{c}]$$

Wir ersehen hieraus, daß die Größen $a \tilde{D}_{LM}$ und $a \tilde{D}_{LM}^{12}$, die wir zukünftig in Abänderung der ursprünglichen Definition als Strukturkonstanten bezeichnen wollen, nicht mehr von der Gitterkonstanten a abhängen und somit für Rechnungen an beliebigen Zinkblende- und Diamantgittern benützt werden können.

Die Strukturkonstanten werden im Rahmen dieser Arbeit mit einer Genauigkeit von 4 Stellen berechnet. Bei einer Wahl von $\eta' = 5$ für die "diagonalen" und $\eta' = 13$ für die "nichtdiagonalen" Strukturkonstanten wurden dabei in der Reihe (3.5) jeweils 1241 $\vec{k}_n'$ -Vektoren berücksichtigt.

4. Die Ansätze für das Potential und die damit berechneten Bandstrukturen

4.1 Das Potential des freien Atoms ohne Superposition am Beispiel von ZnS

Die Überlegungen der beiden vorausgegangenen Kapitel bezüglich der Wellenfunktionsansätze und der Strukturkonstanten gelten für beliebige Kristalle mit Diamant- oder Zinkblendegitter. Wenn wir uns nun bestimmten Stoffen mit dieser Struktur zuwenden wollen, taucht die Frage auf, welches Potential im Rahmen der "muffin-tin"-Näherung zu wählen ist. In einer ersten Näherung setzen wir innerhalb der Atomkugeln das von F. Herman und S. Skillman berechnete und tabulierte (17) radialsymmetrische Potential des freien Atoms an. Der Wert des konstanten Außenraumpotentials V_0 dient zur Anpassung der Breite der verbotenen Zone an den experimentellen Wert. Die Radien der einander berührenden Atomkugeln werden so groß gewählt, daß die um die Gitterplätze lokalisierten Atompotentiale an den Kugelflächen gleiche Ableitungen haben. Wir lösen nun die radiale Schrödinger-Gleichung (1.2) nach dem Näherungsverfahren von Noumerov (18) und führen die logarithmischen Ableitungen $L_1^{(j)}(r)$ der Radialfunktionen an den Atomkugeloberflächen in die Säkulardeterminante (2.4) ein.

Als Beispiel für diesen Potentialansatz wurde die Energiebandstruktur von kubischem ZnS berechnet (vgl. Fig. 2). Die Berechnung der Energiewerte erfolgte hier, wie bei allen weiteren Bandstrukturen, in den folgenden 13 Punkten der Brillouinzone:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(0,0,\alpha) \text{ für } \alpha = 0 \text{ (Punkt } \Gamma), \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 1 \text{ (Punkt X)},$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\alpha,\alpha,\alpha) \text{ für } \alpha = \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}, \frac{1}{2} \text{ (Punkt L)},$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(\alpha,\alpha,0) \text{ für } \alpha = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \text{ (Punkt K)}.$$

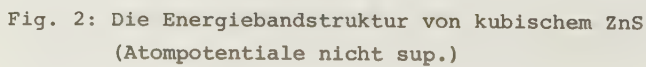


Fig. 2: Die Energiebandstruktur von kubischem ZnS
(Atompotentiale nicht sup.)

Die Achse $\Gamma - K - X$ in Fig. 2 entspricht der geraden Verbindungslinie zwischen dem Zentrum der ersten Brillouinzone und dem Punkt $\vec{k} = \frac{2\pi}{a}(1,1,0)$, der dem Punkt X energetisch äquivalent ist. Alle Energiewerte werden jetzt und im folgenden in der Einheit eV angegeben, obwohl wegen der Umschreibung der Schrödinger-Gleichung in atomare Einheiten alle Rechnungen in Rydberg durchgeführt wurden. Für $V_0 = -8.08\text{eV}$, sowie Werten von 2.16 und 2.27 Bohrschen Radien für die Atomkugelradien von Zn bzw. S (Gitterkonstante $a = 10.23r_B$), wurde im Punkt Γ zwischen den Termen Γ_{15} (Oberkante des Valenzbandes) und Γ_1 (Unterkante des Leitungsbandes) eine Energielücke von 3.71eV erzielt, die genau dem experimentellen Wert entspricht. Ein weiterer quantitativer Vergleich der Bandstruktur in Fig. 2 mit dem experimentellen Befund und anderen theoretischen Resultaten erfolgt in der zusammenfassenden Diskussion in Kapitel 5. An dieser Stelle wollen wir nur noch darauf hinweisen, daß sich zwischen den Valenzbändern der in Fig. 2 dargestellten Bandstruktur und den Elektronenniveaus im freien Zink- bzw. Schwefelatom eine eindeutige energetische Zuordnung treffen läßt. Diese Niveaus sind ebenfalls bei F. Herman und S. Skillman (17) angegeben und sind zum Vergleich in Fig. 2 mit eingezeichnet. (In dieser Darstellung entspricht der Energienullpunkt dem Wert von V_0 in der Energieskala der freien Atome.) Die 3s-Elektronen des Schwefels bilden danach das unterste Valenzband vom Transformationstyp $\Gamma_1, \Delta_1, \Lambda_1 \dots$ usw. Die von den Termen Γ_{15} und Γ_{12} ausgehenden nahezu $\vec{k}$ -unabhängigen "d-Bänder" entsprechen den festgebundenen 3d-Elektronen aus der dritten abgeschlossenen Schale des Zinks. Das oberste Valenzband schließlich wird von den 3p-Elektronen des Schwefels und den 4s-Elektronen des Zinks gebildet.

Ehe wir den Ansatz für das Potential im nächsten Abschnitt abwandeln, wollen wir noch einen Vergleich mit den Ergebnissen der von Rößler (19) auf kubisches ZnS angewandten

APW-Methode ziehen. Dort wurde-bis auf die Wahl von $V_0 = -2.20\text{eV}$, die auf ein zu großes Gap führt - dasselbe Potential benutzt wie hier. In der folgenden Tabelle sind für $V_0 = -2.20\text{eV}$ die Ergebnisse der APW-Methode und zum Vergleich die Resultate, die die KR-Methode für diesen V_0 -Wert liefert, für einige Energieterme im Punkt Γ angegeben.

Term	APW	KR
Γ_1	-18.10	-18.03
Γ_{15}	-14.82	-15.11
Γ_{15}	- 5.49	- 5.63
Γ_1	0.19	0.31
Γ_{15}	4.53	5.75

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse weist erneut auf die Verwandtschaft der beiden Methoden hin (20).

4.2 Das Potential des freien Atoms mit Superposition

Das in Abschnitt 4.1 benutzte Potential bedeutet physikalisch, daß wir uns den ZnS-Kristall aus freien Zink- und Schwefel- atomen aufgebaut denken, deren Einfluß auf das Kristallpotential an der Oberfläche der "muffin-tin"-Kugeln abrupt abbricht. Die gesamte Wechselwirkung zwischen den isolierten Kugelbereichen wird in den einzigen freien Parameter der Theorie, nämlich in die Größe V_0 , hineingesteckt. (Grundsätzlich könnten die Atomkugelradien noch variiert werden. Es dürfte jedoch schwer sein, dies in physikalisch sinnvoller Weise zu tun.) Es erscheint nun naheliegend, die gegensei-

tige Beeinflussung der Kristallatome durch Superposition sämtlicher Atompotentiale im ganzen Kristall zu approximieren. Dies würde jedoch den Rahmen der "muffin-tin"-Näherung sprengen, weil dann weder die Radialsymmetrie in den Atomkugeln, noch die Konstanz des Potentials im Außenraum gewahrt bliebe. Daher gehen wir folgendermaßen vor (vgl. Fig. 3): In den Kugeln der beiden Atome A_1 und A_2 , die sich in jeder Elementarzelle befinden, setzen wir radial-symmetrisch das Potential V_{Sup} an, das wir durch Superposition der Atompotentiale V_1 und V_2 längs der geraden Verbindungsline zwischen den beiden Atomen gewinnen. Die Radien ρ_1 und ρ_2 sind durch das Maximum des Superpositionspotentials V_{Sup} gegeben. Dieses liegt genau dort, wo V_1 und V_2 gleiche Ableitungen besitzen.

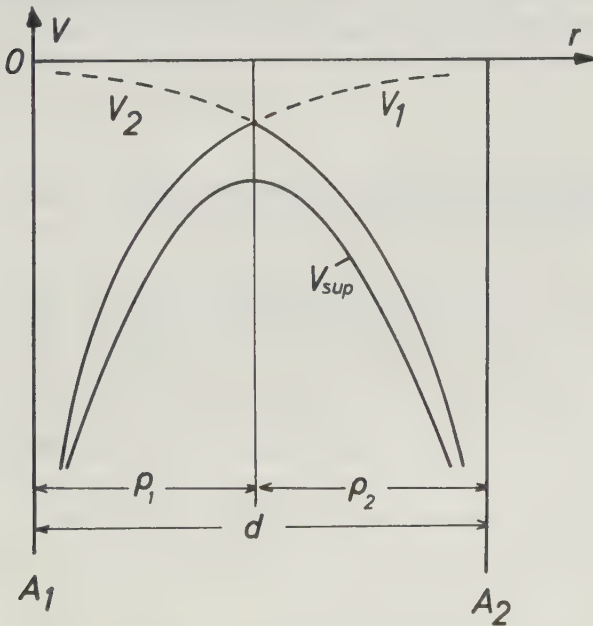


Fig. 3: Qualitativer Überblick über den Potentialverlauf in der Einheitszelle des Zinkblendegitters

Auch den Wert des Potentials im Außenraum wollen wir nun durch eine physikalische Überlegung bestimmen, und zwar sei V_0 gleich der Summe der Mittelwerte der Potentiale V_1 und V_2 außerhalb der Kugeln. Dabei wird die Mittelung jeweils über den Bereich einer Elementarzelle (Volumen $\Omega = \frac{a^3}{4}$) abzüglich des Atomkugelgebietes vom Volumen $\Omega_1 = \frac{4\pi}{3}\rho_1^3$ bzw. $\Omega_2 = \frac{4\pi}{3}\rho_2^3$ erstreckt. Die Elementarzelle stellen wir uns zur Vereinfachung der Integrationen als eine Kugel vom Radius R vor (d.h. R bestimmt sich aus der Gleichung $\frac{a^3}{4} = \frac{4\pi}{3}R^3$). Dann sei

$$V_0 = 4\pi \sum_{j=1}^2 \frac{\int_0^R V_j(r) r^2 dr}{\Omega - \Omega_j} \quad (4.1)$$

Die mit der Formel (4.1) berechneten V_0 -Werte wollen wir im folgenden mit $\bar{V}_0$ bezeichnen.

4.2.1 Die Bandstrukturen von kubischem ZnS, ZnSe, ZnTe und CdTe ohne Anpassung an das Experiment

Mit dem beschriebenen "muffin-tin"-Potential wurden nun die Bandstrukturen von vier II-VI-Verbindungen berechnet, die im Zinkblendegitter kristallisieren: ZnS, ZnSe, ZnTe und CdTe. Die nachfolgende Tabelle enthält für diese vier Stoffe das Mittelwertpotential V_0 in eV, sowie die Gitterkonstante a und die Atomkugelradien ρ_1 und ρ_2 in Bohrschen Radien.

II-VI-Verb.	$\bar{V}_0$	a	ρ_1	ρ_2
ZnS	-17.78	10.23	2.16	2.27
ZnSe	-17.07	10.68	2.19	2.44
ZnTe	-17.73	11.47	2.26	2.71
CdTe	-17.07	12.12	2.51	2.74

Es fällt auf, daß $\bar{V}_O$ für alle vier Substanzen ungefähr den gleichen Wert hat.

Die in Fig. 4 bis 7 dargestellten Bandstrukturen zeigen untereinander, sowie mit der in Fig. 2 qualitativ große Ähnlichkeit. Ohne der quantitativen Diskussion im nächsten Kapitel vorzugreifen, sei hier nur auf folgende Punkte hingewiesen:

1. Der minimale Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband liegt bei allen vier Verbindungen im Punkt Γ , und zwar zwischen den Termen Γ_{15} (Oberkante des Valenzbandes) und Γ_1 (Unterkante des Leitungsbandes). Wie bei den Halbleitern der 4. Gruppe des Periodensystems und den halbleitenden III-V-Verbindungen nimmt er in der Reihe ZnS-ZnSe-ZnTe-CdTe mit wachsendem Atomgewicht ab (11, S. 13), und zwar betragen die hier berechneten Werte: 3.80eV - 3.29eV - 2.46eV - 2.03eV.
2. In der Valenzbandstruktur können jeweils wieder den s- und p-Valenzelektronen der beiden Verbindungspartner die von Γ_{15} und Γ_1 ausgehenden Valenzbänder zugeordnet werden, während die d-Elektronen des Metalls (3d bei Zn bzw. 4d bei Cd) die flachen von Γ_{12} und Γ_{15} ausgehenden d-Bänder bilden. Interessant ist hierbei der Vorgang der Mischung und gegenseitigen Beeinflussung des unteren s-Bandes mit den d-Bändern. Im Falle des CdTe (vgl. Fig. 7) liegen letztere um ca. 1eV unterhalb des s-Bandes. Dem entspricht die Tatsache, daß die 4d-Elektronen des freien Cd-Atoms energetisch tiefer liegen als die 5s-Elektronen im Te-Atom (um 1.15 eV nach (17)). Beim ZnTe befinden sich die 3d-Elektronen von Zink fast auf dem gleichen Energieniveau wie die 5s-Elektronen von Tellur. Die Differenz beträgt nach (17) nur 0.016eV. Daraus resultiert eine Bandstruktur (vgl. Fig. 6), in der die d-Bänder das s-Band sozusagen "durchschneiden". Letzteres beginnt im

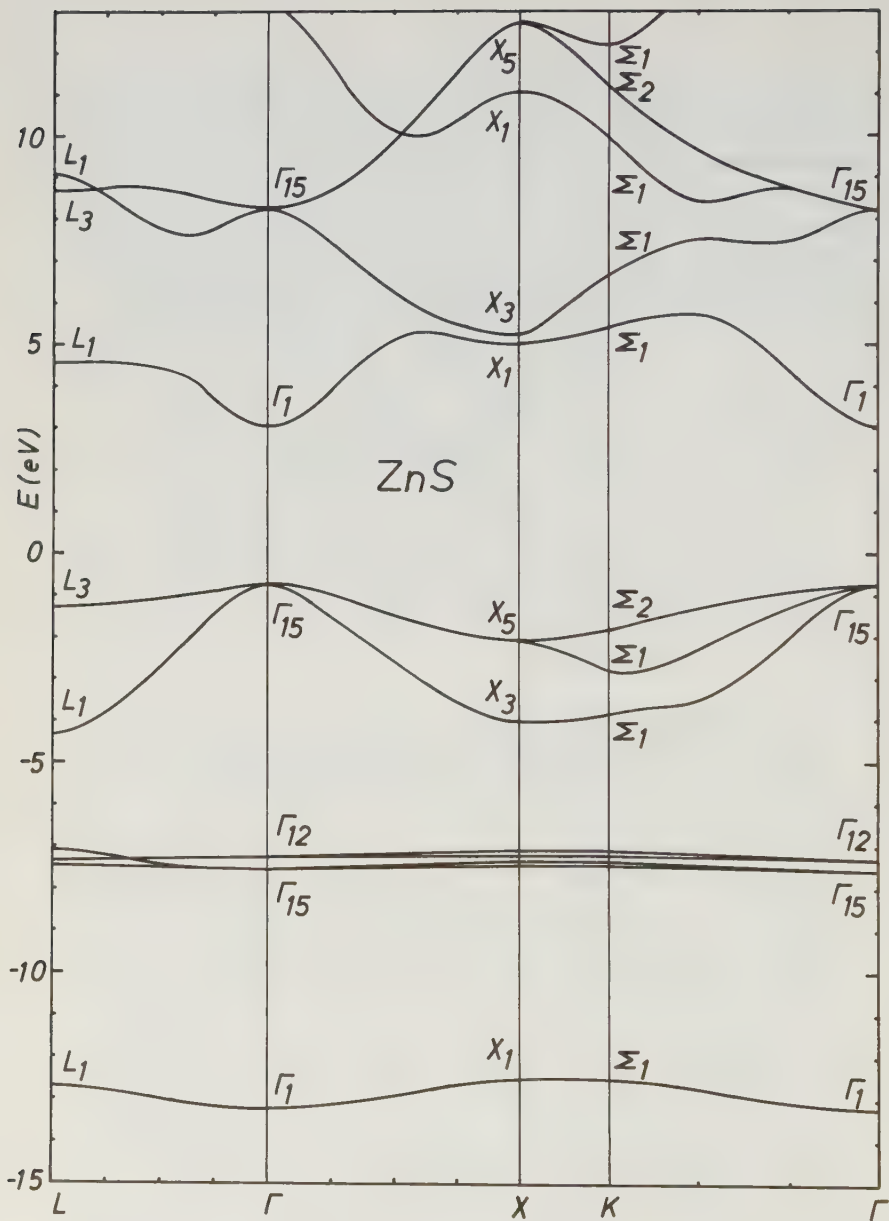


Fig. 4: Die Bandstruktur von kubischem ZnS ($V_0 = \bar{V}_0$)

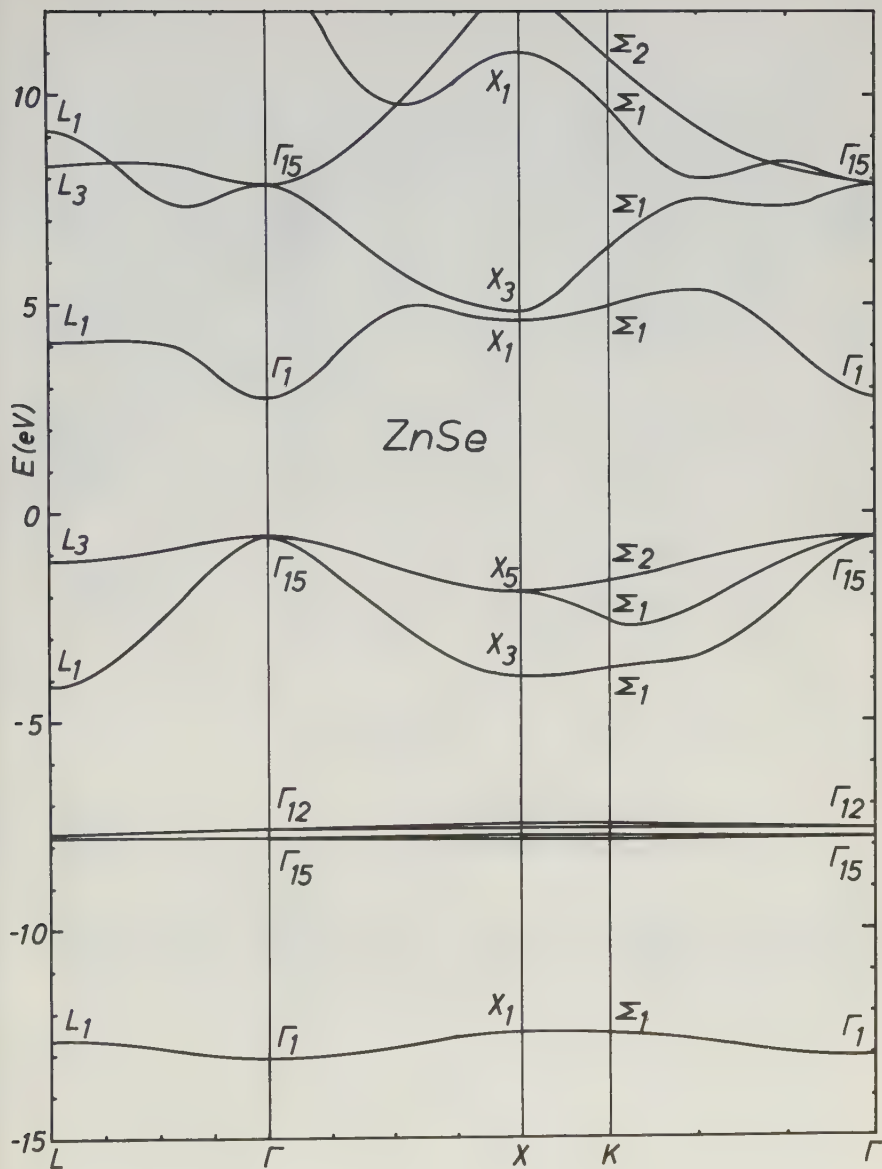


Fig. 5: Die Bandstruktur von kubischem ZnSe ($V_O = \bar{V}_O$)

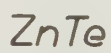


Fig. 6: Die Bandstruktur von kubischem ZnTe ($V_o = \bar{V}_o$)

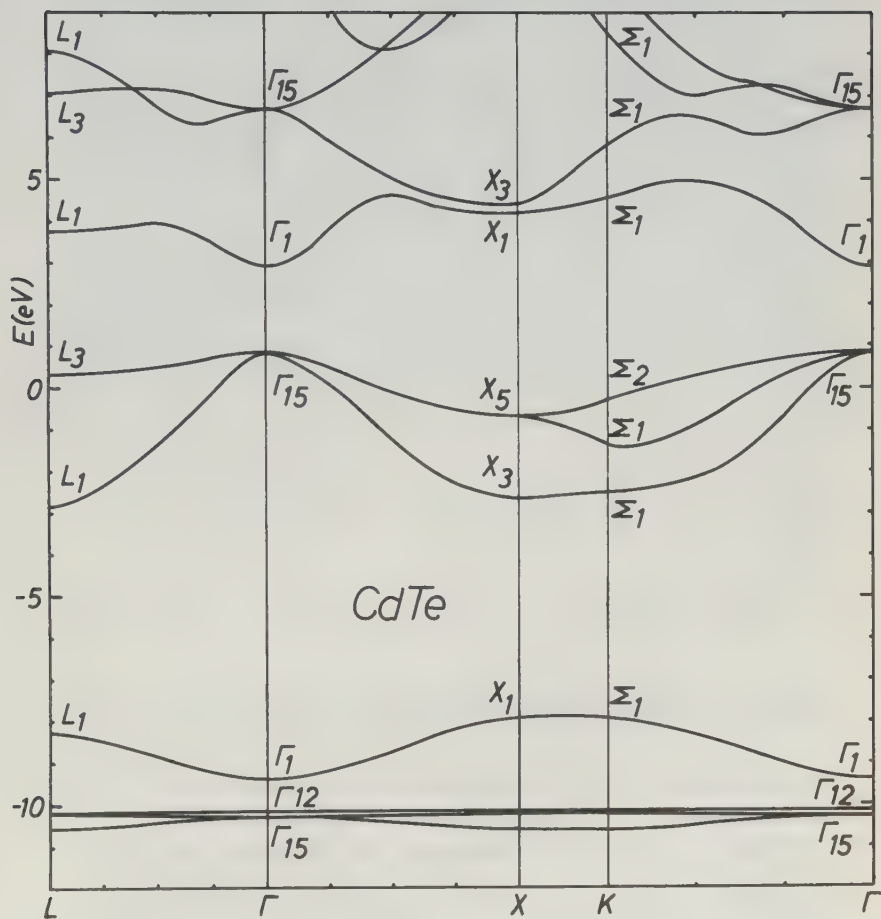


Fig. 7: Die Bandstruktur von kubischem CdTe ($V_O = \bar{V}_O$)

Term Γ_1 unterhalb der d-Bänder und endet am Rande der Brillouinzone in den Termen L_1 , X_1 und Σ_1 oberhalb derselben. Bei den Verbindungen ZnS und ZnSe schließlich liegen die 3d-Elektronen von Zink mit 3.70 bzw. 3.22 eV (17) deutlich über den 3s- bzw. 4s-Elektronen von Schwefel bzw. Selen. Die Fig. 4 und 5 zeigen eine Distanz der entsprechenden Bänder von jeweils ca. 5eV. Das Eindringen der d-Bänder in den Energiebereich der s- und p-Valenzbänder hat in einer Art "Abstoßeffect" bei ZnS und ZnSe eine deutliche Abflachung dieser Bänder gegenüber ZnTe und CdTe zur Folge. Hier sind das untere s-Band und das obere s-p-Valenzband viel stärker aufeinander zu orientiert. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Distanz der Terme X_1 und X_3 bei den III-V-Verbindungen vom Zinkblendetyp mit ihren um einige eV tiefer liegenden d-Bändern noch kleiner wird, um in der Diamantstruktur (d-Bänder bei Ge ca. 30eV unterhalb des Valenzbandmaximums) durch Entartung ganz zu verschwinden (vgl. (13)).

4.2.2 V_0 als Anpassungsparameter im Falle von ZnS und ZnSe

In Abschnitt 4.1 haben wir durch geeignete Wahl von V_0 die Breite E_G der verbotenen Zone zwischen den Termen Γ_{15} und Γ_1 an den experimentellen Wert angepaßt. Auch im Falle des superponierten Potentials kann man natürlich V_0 als Anpassungsparameter benutzen. Wie wir in Kapitel 5 sehen werden, weichen bei ZnS, ZnTe und CdTe die mit dem Mittelwertpotential V_0 berechneten Werte E_G nur um ca. 0.1eV von den experimentellen Ergebnissen ab. Darum wurde bei ZnTe und CdTe eine Anpassung nicht durchgeführt. Im Falle des ZnS war bereits früher (21) mit $V_0 = -18.55\text{eV}$

der genaue experimentelle Wert von 3.7eV für die Energielücke erzielt worden.

Bei ZnSe erweist sich der mit $V_O = \bar{V}_O$ berechnete Wert für den Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ um ca. 0.4eV zu groß. Tatsächlich ließ sich diese Abweichung durch Abänderung von V_O um nur ca. 5% im wesentlichen beheben. Mit $V_O = -18.0\text{eV}$ (statt $V_O = -17.07\text{eV}$) konnte E_G von 3.29eV auf 2.86eV verringert werden.

Die "angepaßten" Bandstrukturen für ZnS und ZnSe, sowie ein quantitativer Vergleich dieser und aller anderen berechneten Bandstrukturen mit dem Experiment und den Ergebnissen anderer Autoren werden im 5. Kapitel behandelt.

4.3 Anmerkungen zum numerischen Rechenaufwand

Wir wollen in diesem Abschnitt noch einen kurzen zusammenfassenden Überblick über den numerischen Rechenaufwand geben.

Alle Rechnungen dieser Arbeit wurden auf der TR4-Rechenanlage der Universität Marburg in der Programmiersprache ALGOL durchgeführt. Vor der Behandlung spezieller Stoffe wurden die für alle Kristalle mit Zinkblende- und Diamantstruktur gültigen Strukturkonstanten berechnet und auf Lochkarten gespeichert. Die Berechnung erfolgte in Abständen von 0.05 für den Energieparameter ϵ (das bedeutet Energieschrittweiten von 0.256eV für ZnS, 0.235eV für ZnSe, 0.204eV für ZnTe und 0.183eV für CdTe), und zwar im Intervall $-3.5 \leq \epsilon \leq 2.5$. Sie erforderte eine Rechenzeit von ca. 4.4 sec pro Strukturkonstante. Die erwähnten 13 $\vec{k}$ -Vektoren, in denen die Bandstruktur bestimmt wurde, verlangen aber die Berücksichtigung von 198 nichtverschwindenden Strukturkonstanten pro Energiewert (vgl. Abschnitt 3.1), woraus eine Gesamtrechenzeit von ca. 29 Stunden für die Strukturkonstantenbestimmung resultierte.

Der Aufwand für die Berechnung einer speziellen Bandstruktur war dagegen gering. Die Integration der radialen Schrödinger-Gleichung für einen bestimmten Potentialansatz nach dem Noumerov-Verfahren und die Berechnung der Terme $X(1,j)$ dauerte ca. 10 Minuten. Mit den Strukturkonstanten und den ebenfalls auf Lochkarten gespeicherten $X(1,j)$ als Daten wurde hierauf für die verschiedenen $\vec{k}$ -Vektoren und Darstellungen der Verlauf der Säkular determinante (2.4) berechnet. Diese ist für positive Energien hermitisch und kann für $E < 0$ durch Multiplikation jedes Elementes mit i^{l+1} hermitisch gemacht werden (5), so daß wir eine reelle Funktion von E erhalten. Die Nullstellen dieser Funktion, die den gesuchten Energieniveaus entsprechen, wurden sodann durch Interpolation bestimmt. Die Rechenzeiten zur Bestimmung der Determinantenverläufe betrugen im einzelnen:

im Punkt Γ (3 Determinanten der Dimension 2, 2 und 4):
ca. 2 Minuten,

auf der Δ -Achse (3 Det.d.Dim. 2, 4 und 8; 5 $\vec{k}$ -Vektoren
incl. X): ca. 12 Minuten,

auf der Λ -Achse (2 Det.d.Dim. 6 und 6; 4 $\vec{k}$ -Vektoren
incl. L): ca. 9 Minuten,

auf der Σ -Achse (2 Det.d.Dim. 6 und 12; 3 $\vec{k}$ -Vektoren
incl. K): ca. 12 Minuten.

Insgesamt dauerte also die Berechnung einer Bandstruktur für einen bestimmten Potentialansatz - sofern man sich im Besitz der Strukturkonstanten befand - etwa 45 Minuten. Das sind weniger als 3% der Rechenzeit für die Strukturkonstanten. Hieran wird noch einmal der besondere Vorteil der KR-Methode deutlich, der in der Separation von Kristallsymmetrie und Potential liegt.

5. Prüfung der Ergebnisse am Experiment und Vergleich mit den Resultaten der Pseudopotential-Methode nach Cohen und Bergstresser

Zur Prüfung der berechneten Bandstrukturen am Experiment bieten sich vor allem die direkten optischen Übergänge in den Punkten Γ , X und L an. Die dazugehörigen Photonenenergien lassen sich aus der Lage der Maxima im ε_2 -Spektrum bestimmen, das seinerseits durch Kramers-Kronig-Analyse aus Reflexionsmessungen an den betrachteten Kristallen gewonnen wird. Die experimentellen Arbeiten, auf die wir uns dabei stützen wollen, sind im wesentlichen in der Arbeit von Cohen und Bergstresser (13) (im folgenden mit CB abgekürzt) zitiert, in der mit Hilfe der Pseudopotentialmethode u. a. die Bandstrukturen von ZnS, ZnSe, ZnTe und CdTe berechnet worden sind. Allerdings geben diese beiden Autoren experimentelle Werte für die optischen Übergänge an, die in einer nicht ohne weiteres einsichtigen Weise auf die Temperatur $T = 0^\circ\text{K}$ extrapoliert worden sind. Darum werden wir für den Vergleich von Theorie und Experiment die in (13) zitierten Arbeiten über Reflexionsmessungen an den von uns behandelten II-VI-Verbindungen, sowie deren Ergebnisse noch einmal eigens angeben.

In den folgenden Tabellen sind für neun direkte und indirekte Übergänge - letztere ohne experimentelles Vergleichsmaterial - die verschiedenen Ergebnisse aus Theorie und Experiment in eV aufgeführt. Die mit $\bar{V}_O$ überschriebenen Spalten enthalten jeweils die mit dem Mittelwertpotential $\bar{V}_O$ berechneten Werte. $V_O(\text{nsup})$ und $V_O(\text{sup})$ bedeutet, daß bei nichtsuperponiertem (ZnS) bzw. bei superponiertem Potential (ZnS und ZnSe) V_O als Anpassungsparameter benutzt wurde. Unter exp(...) sind die experimentellen Ergebnisse der Arbeit mit dem Literaturindex (...) angegeben, und zwar handelt es sich dabei stets um Resultate, die bei Zimmertemperatur erzielt wurden, sofern es nicht ausdrücklich anders vermerkt wird. Zu dieser Spalte ist zu sagen, daß bei den durch Spin-Bahn-Aufspaltung doppelten Übergängen $\Gamma_{15}-\Gamma_1$

und L_3-L_1 der Mittelwert (unter Berücksichtigung des Entartungsgrades der Terme!) angegeben wurde. Dabei stammen die zu einer Mittelung herangezogenen Reflexionspeaks gelegentlich aus Messungen an verschiedenen Kristallproben oder gar von verschiedenen Experimentatoren. In den mit exp(CB) und CB bezeichneten Spalten schließlich stehen die von CB auf $T = 0^\circ\text{K}$ extrapolierten experimentellen Daten bzw. die mit der Pseudopotential-Methode von CB berechneten Werte. Wir wollen zunächst ZnS und ZnSe zusammen behandeln, weil beide Stoffe eine überaus ähnliche Bandstruktur aufweisen und - im Falle der V_O -Anpassung - mit CB in allen Energiebereichen und auf allen Achsen sehr gut übereinstimmen, und dann ZnTe und CdTe gemeinsam diskutieren, weil bei beiden Verbindungen die Resultate in der gleichen charakteristischen Weise von CB abweichen.

5.1 Zinksulfid und Zinkselenid

Übergänge	ZnS					
	V_O (nsup)	V_O^* (sup)	$\bar{V}_O$	exp(22)	exp(CB)	CB
$\Gamma_{15}-\Gamma_1$	3.73	3.71	3.80	3.69	3.8	3.7
$\Gamma_{15}-L_1$	5.58	5.35	5.34			5.3
$\Gamma_{15}-X_1$	5.95	5.75	5.76			5.2
$\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$	9.62	9.04	9.01	8.4 (23)	7.1	8.9
X_5-X_1	7.16	7.18	7.11	7.03	6.8	6.7
X_5-X_3	7.51	7.47	7.37	7.35	7.3	7.5
X_1-X_3	0.35	0.29	0.26	0.32	0.5	0.8
L_3-L_1	6.11	5.89	5.85	5.82	5.9	5.8
L_3-L_3	10.43	9.93	9.97	9.65	9.5	9.2

*) vgl. (21)

Übergänge	ZnSe				
	$\bar{V}_O$	V_O (sup)	exp (24)	exp (CB)	CB
$\Gamma_{15}-\Gamma_1$	3.29	2.86	$\begin{matrix} 2.85 \\ 2.81(25) \end{matrix}$	2.9	2.9
$\Gamma_{15}-L_1$	4.68	4.26			4.5
$\Gamma_{15}-X_1$	5.18	4.87			4.5
$\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$	8.45	8.0			7.9
X_5-X_1	6.49	6.46	6.4	6.4	6.0
X_5-X_3	6.67	6.70		7.2	6.9
X_1-X_3	0.19	0.24		0.8	0.9
L_3-L_1	5.24	5.03	4.87	5.0	5.0
L_3-L_3	9.45	9.17	8.4	8.4	8.4

Beim Vergleich der beiden ersten Spalten von ZnS mit den experimentellen Werten stellen wir fest, daß der Ansatz mit dem Superpositionspotential bessere Ergebnisse liefert als der mit dem nichtsuperponierten Potential. Die Verbesserung besteht vor allem in einer Absenkung des zweiten Leitungsbandes (vgl. Fig. 8), wodurch die Übergänge $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ und L_3-L_3 verkleinert werden. Allerdings führen beide Ansätze, wie Fig. 8 zeigt, auf sehr ähnliche Bandstrukturen. Außer bei den d-Bändern beträgt die Abweichung auf allen Achsen höchstens 0.5eV. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß in einer absoluten Energieskala - etwa derjenigen der freien Atome - die zu dem Superpositionspotential gehörige Bandstruktur um ca. 10eV tiefer liegt, als die zum nichtüberlagerten Potential gehörige. Zum besseren Vergleich der Relativabstände der Bänder wurde in beiden Fällen in Fig. 8 die Valenzbandoberkante nach $E = 0$ gelegt. Beim Vergleich aller in dieser Arbeit berechneten Bandstrukturen miteinander stellen wir fest, daß die qualitative Struktur der Bänder offensichtlich durch die

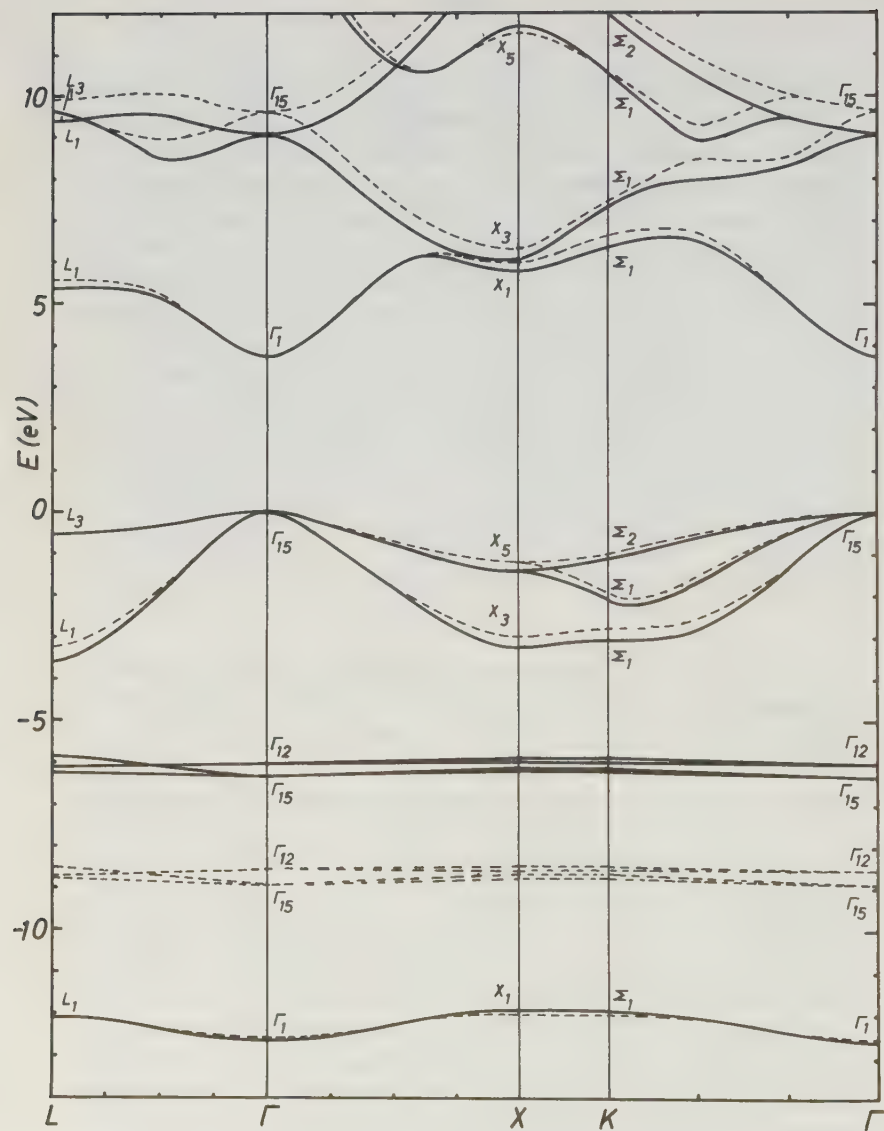


Fig. 8: Die Bandstruktur von ZnS für superponiertes (—) und nichtsuperponiertes Potential (-----)

Kristallsymmetrie geliefert wird, was auch aus den Rechnungen von CB an 14 Halbleitern mit Zinkblende- und Diamantstruktur hervorgeht (13). Fig. 8 deutet darauf hin, daß für die Relativabstände der Valenz- und Leitungsbänder vor allem der Potentialverlauf in Kernnähe verantwortlich ist, weil sich hier die beiden verwendeten Potentiale nur wenig voneinander unterscheiden. Verbiegungen des Potentials am Rande der "muffin-tin"-Kugeln verändern sozusagen nur die "Feinstruktur" der Bänder. Die mit dem Mittelwertpotential $\bar{V}_0$ berechneten Werte weichen beim ZnS um weniger als 0.1eV von den mit Anpassung erzielten ab. Teilweise kommen sie dem Experiment sogar näher als jene, wobei jedoch kritisch zu fragen ist, ob die optischen Übergänge tatsächlich auf 0.01 eV genau gemessen worden sind. Der Vergleich mit CB zeigt bei ZnS durchweg eine gute Übereinstimmung. Die prozentual größte Abweichung tritt bei der X_1-X_3 -Aufspaltung auf, jedoch liefert hier die KR-Methode das bessere Ergebnis.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich aus der in Fig. 8 dargestellten Bandstruktur von ZnS eine effektive Elektronenmasse $m_n = (0.35-0.40) m_0$ berechnen läßt, die den experimentellen Wert von $(0.39 \pm 0.01) m_0$ (26) gut approximiert. Die Schwankungen im theoretischen Ergebnis rühren daher, daß wir verschiedene Werte für m_n erhalten, je nachdem in welcher Achsenrichtung wir bei Γ_1 das Leitungsband durch eine Parabel annähern.

Im Gegensatz zum ZnS, wo die V_0 -Anpassung das theoretische Gesamtergebnis nicht verbessert, ist beim ZnSe durch geeignete Wahl von V_0 eine deutliche Annäherung an die experimentellen Werte zu erreichen.

In Fig. 9 sind für ZnS und ZnSe die durch V_0 -Anpassung gewonnenen Bandstrukturen mit denen von CB - soweit sie in (13) veröffentlicht wurden - verglichen. Die Abweichungen betragen nur an wenigen Stellen bis zu 0.5eV, im allgemeinen sind sie weitaus geringer. Der auffallendste Unterschied

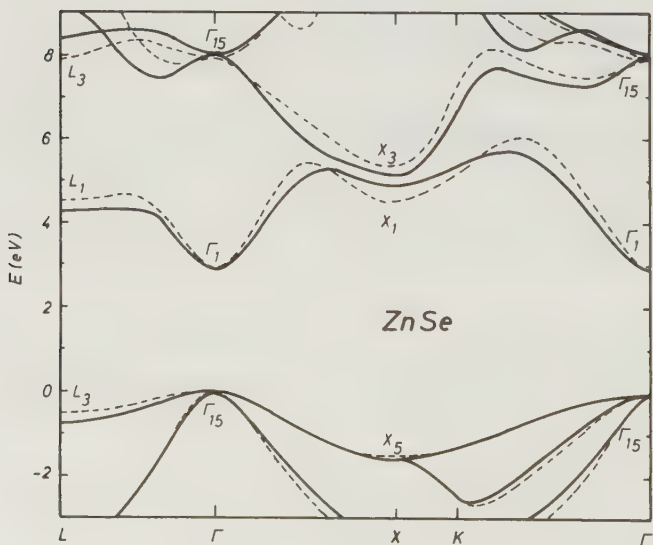
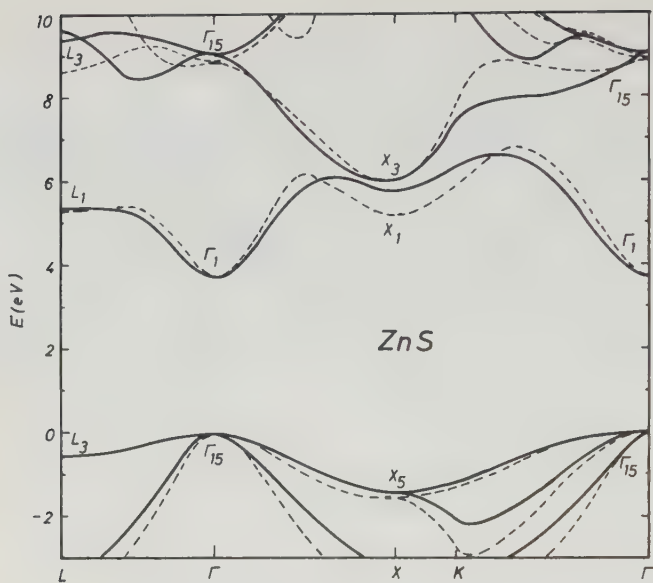


Fig. 9: Vergleich der mit V_O -Anpassung berechneten Bandstrukturen von ZnS und ZnSe mit denen von CB (gestrichelte Linien)

tritt bei der X_1 - X_3 -Aufspaltung auf, die bei CB zwei- bis dreimal so groß herauskommt, wie bei uns. Jedoch liefert hier zumindest beim ZnS die KR-Methode das bessere Ergebnis.

5.2 Zinktellurid und Cadmiumtellurid

Übergänge	ZnTe			
	$\bar{V}_O$	exp (27) *	exp (CB)	CB
$\Gamma_{15}-\Gamma_1$	2.46	2.65	2.6	2.5
$\Gamma_{15}-L_1$	2.76			3.8
$\Gamma_{15}-X_1$	2.86			4.0
$\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$	5.81		5.1	6.7
X_5-X_1	4.49	5.41	5.3	5.2
X_5-X_3	5.09			5.8
X_1-X_3	0.61			0.6
L_3-L_1	3.37	3.59	3.8	4.3
L_3-L_3	6.86	7.10	6.6	7.3

Übergänge	CdTe			
	V_O	exp (27) *	exp (CB)	CB
$\Gamma_{15}-\Gamma_1$	2.03	1.86 (bei 77°K)	1.9	2.0
$\Gamma_{15}-L_1$	2.90			3.5
$\Gamma_{15}-X_1$	3.34			4.0
$\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$	5.83	5.16 (?)	6.3	6.6
X_5-X_1	4.86	5.40	5.4	5.1
X_5-X_3	5.04		5.9	5.6
X_1-X_3	0.18		0.5	0.5
L_3-L_1	3.40	<3.63	3.5	3.9
L_3-L_3	6.71	7.05	6.9	7.0

*) Die Daten sind dem Reflexionsspektrum - und nicht dem ϵ_2 -Spektrum entnommen.

Bei diesen beiden II-VI-Verbindungen ist die Übereinstimmung mit dem Experiment und mit den Ergebnissen von CB nicht so gut, wie bei ZnS und ZnSe. Die Rechnung mit $\bar{V}_0$ gibt bei beiden Stoffen den experimentellen Wert für E_G gut wieder. Dabei betragen die Abweichungen von CB nur 0.04 bzw. 0.03eV. Die Übergänge L_3-L_1 werden von der KR-Methode besser wiedergegeben als von CB, während es bei den Übergängen X_5-X_1 gerade umgekehrt ist. Wenn man einmal von der experimentell wenig gesicherten X_1-X_3 -Aufspaltung absieht (die im übrigen bei ZnS gut herauskam), treten hier mit Abweichungen von 15% bei ZnTe und 10% bei CdTe vom experimentellen Wert die schlechtesten Ergebnisse dieser Arbeit auf. Die Fehler zeigen übrigens bei beiden Stoffen die gleiche Tendenz: die Übergänge L_3-L_1 und X_5-X_1 kommen zu klein heraus, d.h. das erste Leitungsband scheint, abgesehen vom Punkt Γ , zu tief zu liegen. Diese Vermutung wird durch den Vergleich mit CB in Fig. 10 unterstützt. Die Diskussion der Übergänge ins zweite Leitungsband ($\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ und L_3-L_3) wird dadurch erschwert, daß die Angaben über die experimentellen Werte zu stark schwanken. Wenn wir einmal die bei CB angegebenen Daten zugrundelegen, so stellen wir fest, daß bei ZnTe die KR-Methode mit Fehlern von 14% gegenüber 31% für den $\Gamma_{15}-\Gamma_{15}$ -Übergang und 4% gegenüber 11% für den L_3-L_3 -Übergang erheblich besser abschneidet als die Pseudopotential-Methode, während beim CdTe die Ergebnisse von CB um höchstens 3% näher am Experiment liegen als die Resultate dieser Arbeit. Da alle Übergänge ins zweite Leitungsband bei CB mit einer Differenz bis zu 1.6eV zu groß herauskommen, können wir annehmen, daß die KR-Methode die Struktur des zweiten Leitungsbandes besser wiedergibt. In Fig. 10 ist zu sehen, daß es auf allen Achsen um ca. 1eV tiefer liegt als bei CB.

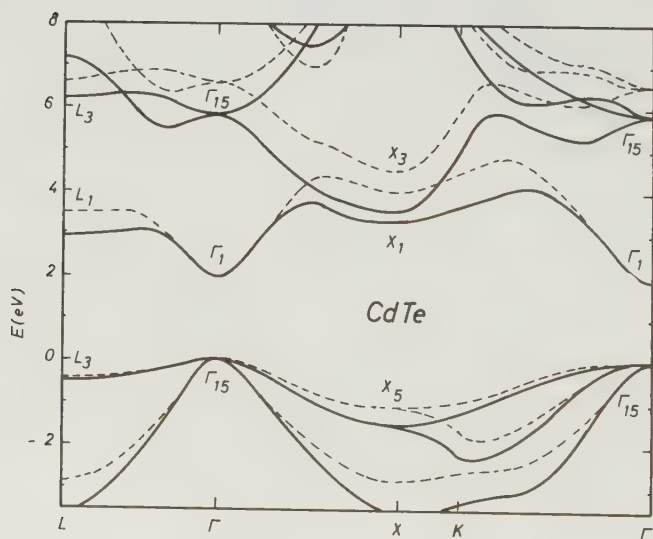
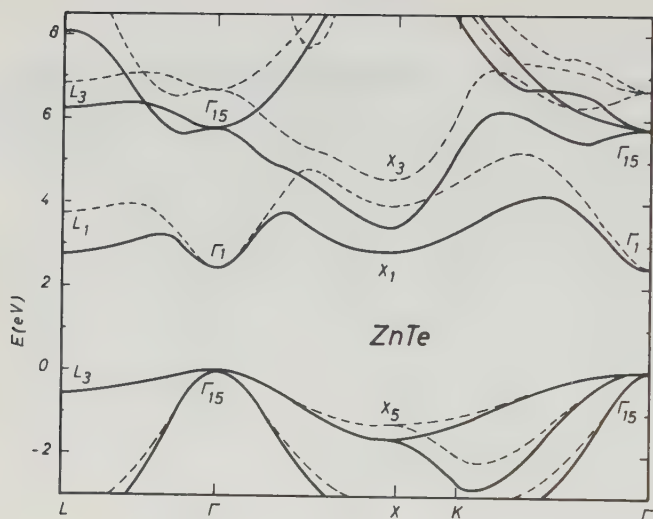


Fig. 10: Vergleich der mit dem Mittelwertpotential V_0 berechneten Bandstrukturen von ZnTe und CdTe mit denen von CB (gestrichelte Linien)

5.3 Übergänge von d-Elektronen

Im Bereich zwischen 10 und 15eV weisen die Reflexionsspektren zwei Maxima auf, die im allgemeinen mit d_1 und d_2 bezeichnet und Übergängen von d-Elektronen ins Leitungsband zugeschrieben werden. Nach den Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge kommen im Punkt Γ hierfür die Übergänge $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ und $\Gamma_{12}-\Gamma_{15}$ in Frage. In der folgenden Tabelle sind für ZnS, ZnTe und CdTe die Werte von d_1 und d_2 mit den Energiedifferenzen $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ und $\Gamma_{12}-\Gamma_{15}$ verglichen, die aus den Berechnungen mit $\bar{V}_O$ gewonnen wurden.

II-VI-Verb.	d_1	$\Gamma_{15}-\Gamma_1$	d_2	$\Gamma_{12}-\Gamma_{15}$
ZnS	10.6	10.61	14.3	15.52
ZnTe	10.6	12.03	14.6	15.29
CdTe	10.1	13.19	13.8	16.86

Bei ZnS geben d_1 und d_2 die Lage der durch Kramers-Kronig-Analyse errechneten Spitzen im Absorptionsspektrum an (22), während bei ZnTe und CdTe die nichtanalysierten Reflexionsmaxima gemeint sind (27). Die gute quantitative Übereinstimmung bei ZnS legt es nahe, d_1 durch den Übergang $\Gamma_{15}-\Gamma_1$ und d_2 durch den Übergang $\Gamma_{12}-\Gamma_{15}$ zu deuten.

In der Einleitung hatte sich wegen der tetraedrisch gerichteten homöopolaren Bindungsanteile in Kristallen vom Zinkblendetyp die Frage nach der Gültigkeit des "muffin-tin"-Ansatzes erhoben. Zusammenfassend können wir sagen, daß die guten Ergebnisse dieser Arbeit die verwendeten Potentialansätze rechtfertigen.

Abschließend wollen wir noch einmal betonen, daß die KR-Methode und die Pseudopotential-Methode bezüglich der Übereinstimmung von Theorie und Experiment Ergebnisse von gleicher Qualität liefern. Wenn wir einmal bei allen vier Verbindungen die experimentell relativ gesicherten Übergänge $\Gamma_{15}-\Gamma_1$, L_3-L_1 , L_3-L_3 und X_5-X_1 betrachten und die von CB angegebenen experimentellen Daten zugrundelegen, so beträgt die mittlere prozentuale Abweichung der Theorie vom Experiment bei beiden Methoden etwas mehr als 4%. Darüber hinaus liefert die KR-Methode Auskünfte über die Struktur der d-Bänder, wozu die Pseudopotential-Methode nicht in der Lage ist. Bemerkenswert hieran ist nicht so sehr die Tatsache, daß eine theoretische Methode gewisse Experimente genausogut oder etwas besser beschreiben kann als eine andere, sondern die Art, wie dies geschieht. Die Pseudopotential-Methode benutzt nämlich bis zu sechs Parameter ("Formfaktoren") pro Stoff zur Anpassung der Theorie ans Experiment. Die KR-Methode dagegen benötigte bei den in dieser Arbeit dargelegten Berechnungen im Falle von ZnS, ZnTe und CdTe gar keinen, und im Falle von ZnSe nur einen einzigen Parameter zur Anpassung. Sie erweist sich damit als ein theoretisch-physikalisches Verfahren, das vollständig oder nahezu vollständig von "first principles" ausgehend, die Bandstruktur gewisser Kristalle in guter quantitativer Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund zu beschreiben vermag.

Zum Schluß sei allen denen herzlich gedankt, die am Zustandekommen dieser Arbeit mitgewirkt haben: Herrn Professor Dr. O. Madelung für die Aufgabenstellung und das stetige Interesse am Fortgang der Arbeit, den Herren Dr. J. Treusch und Dr. U. Rößler für hilfreiche Anregungen und Diskussionen, sowie den Mitarbeitern der Marburger Rechenanlage für ihren zuverlässigen und aufmerksamen Kundendienst.

Literaturverzeichnis

- (1) W.Kohn and N.Rostoker, Phys.Rev. 94, 1111(1954)
- (2) B.Segall, Phys.Rev. 105, 108(1957)
- (3) F.S.Ham and B.Segall, Phys.Rev. 124, 1786(1961)
- (4) J.Treusch and R.Sandrock, phys.stat.sol. 16, 487(1966)
- (5) J.Treusch, Dissertation, Universität Marburg (1965)
- (6) R.Sandrock, Dissertation, Universität Marburg (1965)
- (7) J.Treusch, phys.stat.sol. 19, 603(1967)
- (8) B.Segall, Phys.Rev. 124, 1797(1961)
- (9) B.Segall, Phys.Rev. 125, 109(1962)
- (10) F.S.Ham, Phys.Rev. 128, 82(1962)
- (11) O.Madelung, Physics of III-V-Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York (1964)
- (12) B.Segall, J.Phys.Chem.Sol. 8, 371(1959)
- (13) L.Cohen and T.K.Bergstresser, Phys.Rev. 141, 789(1966)
- (14) E.V.Condon and G.H.Shortley, The Theory of Atomic Spectra, S. 175, Cambridge Univ.Press, Cambridge (1951)
- (15) G.F.Koster, Solid State Physics 5, 173(1957)
- (16) D.G.Bell, Rev.Mod.Phys. 26, 311(1954)
- (17) F.Herman and S.Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1963)
- (18) G.W.Pratt, Phys.Rev. 88, 1217(1952)
- (19) U.Röbler, Dissertation, Universität Marburg (1966)
- (20) siehe z.B. K.H.Johnson, Phys.Rev. 150, 429(1966), dort weitere Zitate
- (21) P.Eckelt, O.Madelung, J.Treusch, Phys.Rev.Letters 18, 656(1967)
- (22) M.Cardona and G.Harbeke, Phys.Rev. 137A, 1467(1965)

- (23) H.Gobrecht und J.Baars (private Mitteilung)
- (24) M.Aven, D.T.F.Marple and B.Segall, J.Appl.Phys.Suppl.
32, 2261(1961)
- (25) M.Cardona, J.Appl.Phys.Suppl. 32, 2151(1961)
- (26) H.Kukimoto et. al., Phys.Letters 19, 551(1965)
- (27) M.Cardona and D.L.Greenaway, Phys.Rev. 131, 98(1963)

Lebenslauf

Am 8. 9. 1939 wurde ich als erstes der beiden Kinder des Bäckermeisters Gerhard Eckelt und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Volkmer, in Trebnitz (Schlesien) geboren. 1945 flohen wir nach Oldenburg i. O. Hier besuchte ich die Volksschule und von 1950 bis 1959 die Hindenburg-Schule, an der ich im Februar 1959 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend leistete ich in Achim bei Bremen einen zwölfmonatigen Wehrdienst ab. Im Sommersemester 1960 begann ich das Studium der Physik an der Philipps-Universität in Marburg. Im November 1962 bestand ich hier die Vordiplomprüfung. Vom März 1964 bis November 1965 arbeitete ich im Institut für Theoretische Physik II an einer Diplomarbeit aus dem Gebiet der Photoleitung. Am 11. 11. 1965 legte ich die Diplomprüfung ab. Seither habe ich mich der Arbeit an der hier vorgelegten Dissertation gewidmet.

